ХИМИЯ в РЕСТАВРАЦИИ

М.К. Никитин, Е.П. Мельникова

М. К. НИКИТИН, Е. П. МЕЛЬНИКОВА

ХИМИЯ В РЕСТАВРАЦИИ

СПРАВОЧНОЕ ПОСОБИЕ

ЛЕНИНГРАД · „ХИМИЯ"
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1990

ББК 54
Н 624
УДК 7.025.4:54

Рецензенты: д. чл. Академии художеств СССР, проф. *В. А. Леняшин*; д-р хим. наук, проф. *В. С. Сказка.*

Никитин М. К. и др.

Н 624 Химия в реставрации: Справ. изд./М. К. Никитин, Е. П. Мельникова. – Л.: Химия, 1990. – 304 с.
ISBN 5–7245–0274–7.

Приведены свойства веществ, рецептуры составов, применяемых при реставрации памятников архитектуры, произведений живописи, скульптуры, художественных изделий из камня, дерева, металлов, стекла, керамики, тканей, бумаги, кожи и т. п. Рассмотрены химико-технологические процессы реставрации.

Для химиков, занимающихся реставрационными работами, специалистов химической промышленности, работников инспекций по охране исторических и культурных памятников. Полезна всем интересующимся прикладными проблемами реставрации.

1703000000–067
Н————————67–90
050(01)–90

ББК 54

ISBN 5–7245–0274–7

© М. К. Никитин, Е. П. Мельникова, 1990
© Оформление, Г. В. Шурыгина, 1990

ПРЕДИСЛОВИЕ

Справочник „Химия в реставрации" является первой попыткой обобщения опыта применения различных химических материалов в практике реставрации памятников истории, культуры и музейных экспонатов. Впервые в ней собраны воедино богатые, но разбросанные по разным литературным источникам сведения о реставрационных материалах, их химических свойствах и физико-химических основах их применения. При этом авторы не преследовали цели дать исчерпывающие ответы на все вопросы реставраторов, обращенные к химикам, а постарались лишь описать многие химические материалы, применяемые для реставрации различных по природе памятников истории и культуры. Среди множества материалов, которыми располагает современная химия, только некоторые нашли широкое применение в реставрации. Показать возможность расширения их числа ставили своей задачей авторы.

Мы сознаем, что при обобщении столь сложного и разнородного материала нам не удалось избежать некоторых недочетов. Так, в справочнике приведены материалы для реставрации основных, но не всех реставрируемых объектов. Объем книги и необходимость описать препараты для основных объектов реставрации не позволили включить некоторые новые (фотография) и старые (резной лак, миниатюры на пробке и т. д.) музейные экспонаты. Не включенными оказались и отдельные реставрационные процессы и материалы; ряд технологических процессов, возможно, представлен недостаточно полно. С определенной осторожностью приведены многие новые химические средства, что объясняется отсутствием не только описания их химических характеристик, но и, что особенно важно, сведений об отдаленных последствиях реставрационного вмешательства с их применением. Поэтому мы будем признательны всем, кто сочтет возможным прислать в адрес Ленинградского отделения издательства „Химия" замечания и рекомендации, которые будут учтены в нашей дальнейшей работе.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность д. чл. Академии художеств СССР, проф. В. А. Леняшину и д-ру хим. наук, проф. В. С. Сказке за ценные критические замечания и полезные советы, высказанные при просмотре рукописи и учтенные нами при подготовке к ее изданию.

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

АБЦ	–	ацетобутират целлюлозы
АЦ	–	ацетаты целлюлозы
БМА	–	бутилметакрилат
ВА-2 ЭГА	–	сополимеры винилацетата с 2-этилгексилакрилатом
ДДТ	–	4,4-дихлордифенилтрихлорэтан
ИК	–	инфракрасный
ИКС	–	инфракрасная спектроскопия
КМЦ	–	карбоксиметилцеллюлоза
Na-КМЦ	–	натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы
КОС	–	кремнийорганические соединения
ММА	–	метилметакрилат
МОПЦ	–	метилоксипропилцеллюлоза
МПА	–	метилолполиамид
МТМС	–	метилтриметоксисилан
МТЭС	–	метилтриэтоксисилан
МЦ	–	метилцеллюлоза
НЦ	–	нитраты целлюлозы
ОЭЦ	–	оксиэтилцеллюлоза
ПАВ	–	поверхностно-активные вещества
ПАК	–	полиакриловая кислота
ПБ	–	полибутадиен
ПБМА	–	полибутилметакрилат
ПБМА-ВВ	–	полибутилметакрилат высоковязкий
ПБМА-НВ	–	полибутилметакрилат низковязкий
ПБТ	–	полибутилтитанат
ПВА	–	поливинилацетат
ПВАД	–	поливинилацетатная дисперсия
ПВБ	–	поливинилбутираль
ПВС	–	поливиниловый спирт
ПВХ	–	поливинилхлорид
ПДБ	–	*п*-дихлорбензол
ПДК	–	предельно допустимая концентрация
ПМА	–	полиметилакрилат
ПМАК	–	полиметакриловая кислота
ПММА	–	полиметилметакрилат
ПМФС	–	полиметилфенилсилоксан
ПЭГ	–	полиэтиленгликоль
САК	–	сульфоалюминат кальция
СВЭД	–	дисперсия сополимера винилацетата с этиленом
СМС	–	синтетические моющие средства
ССБ	–	сульфитно-спиртовая барда
СЭВА	–	сополимер этилена с винилацетатом
СЭВС	–	сополимер этилена с виниловым спиртом
ТБТ	–	тетрабутоксититан
ТЭС	–	тетраэтоксисилан
УФ	–	ультрафиолетовый
ЭТЭС	–	этилтриэтоксисилан
ЭЦ	–	этилцеллюлоза
ЯМР	–	ядерно-магнитный резонанс

ПАМЯТНИКИ ИСТОРИИ, КУЛЬТУРЫ И МУЗЕЙНЫЕ ЭКСПОНАТЫ, ИХ СТАРЕНИЕ И РЕСТАВРАЦИЯ

Памятники истории, культуры и музейные экспонаты — это исторически ценные или памятные здания и сооружения, произведения искусства (живопись, скульптура и др.), изделия народных промыслов, мемориальные вещи, документы, книги, предметы быта, характеризующие прошлое народов, археологические находки, ювелирные изделия. Памятником истории и культуры в равной степени могут быть пирамиды Мексики и Египта, средневековая крепость, дом рядовой застройки в исторической части города, кожаный чум или войлочная юрта. Лоскуток ткани с орнаментом и костяная игла, монета с едва заметной чеканкой и ювелирные украшения прошлых эпох и современные, кованый гвоздь и компьютер — одинаково достойны соседствовать в музее. Предметы технического творчества являются особенно редкими экспонатами, так как при переходе на новый уровень технологии исчезают. Именно поэтому интересны такие национальные исторические памятники, как поднятый со дна моря шведский деревянный корабль „Ваза", корабль Ф. Нансена „Фрам", революционный крейсер „Аврора", Эйфелева башня в Париже, многие мосты и вокзалы, плотины и здания ГЭС (например, Волховской). Для них строятся здания музеев, разрабатываются специальные технологии реставрации и меры поддержания сохранности, ведется целенаправленный поиск консервантов.

Памятники деревянной архитектуры, деревянные элементы конструкций в каменных зданиях и сооружениях, изделия художников, скульпторов, народных умельцев из дерева не только отражают особенности технологии их создания, но и являются художественными ценностями. Поэтому их сохранению следует уделять большое внимание.

Документы и произведения на бумажной основе (книги, рукописи, рисунки, гравюры и т. д.), изделия из тканей широко представлены в библиотеках, архивах и музеях. Их сохранение и реставрация часто вызывают особые трудности из-за недолговечности и особой ранимости этих материалов и предметов из них.

Сохранность памятников истории и культуры сильно различается. Нередко памятники сохраняют в том виде, как они дошли до нашего времени, в некоторых случаях их приходится воссоздавать, т. е. восстанавливать их внешний облик на какой-то определенный исторический момент.

Памятники истории и культуры могут быть созданы практически из любых обычных и редких материалов. Наиболее характерная особенность всех памятников истории, культуры и музейных экспонатов —

бóльшая или меньшая степень разрушенности или измененности материалов, из которых они созданы. Эти изменения материалов, которые можно назвать „старением", связаны как со свойствами самих материалов (перекристаллизация стекла, медленная полимеризация некоторых природных материалов), так и с внешними природными воздействиями (изменение температуры и влажности, ветровая эрозия, световое старение). В последние десятилетия особенно большое влияние на все материальные объекты, в том числе и на памятники истории и культуры, оказывают изменившиеся экологические условия (состав воздуха, „кислотные дожди", вибрация от транспорта, антропогенное давление). Хотя процесс старения неотвратим и часто приводит к безвозвратным потерям, но он может быть замедлен, даже приостановлен. Последнее рассматривается как основная задача реставрации и консервации.

Важно сохранить не только внешний облик памятника, но и материал, из которого он изготовлен. Замена материала (изготовление макета, муляжа) приводит к утрате технологических особенностей создания данного объекта, характеризующих подлинность и индивидуальность техники работы автора данного произведения.

Устранить влияние многих факторов разрушения, связанных с общей экологической обстановкой, практически невозможно, поэтому особенно важно проводить различные консервационные и реставрационные работы, нейтрализующие это влияние: химическое укрепление частично разрушенных материалов, защиту их от воздействия солнечной радиации, кислотных окислов в воздухе и воде, биологических разрушающих факторов. Существенной является работа по сохранению целостности объекта реставрации: консолидация, соединение фрагментов, обобщение руинированных стен или листов бумаги способствует восстановлению механической прочности, способности противостоять дальнейшему разрушению.

Различные работы, осуществляемые для предотвращения дальнейшего разрушения и создания условий для длительного сохранения памятника, определяются как реставрация, консервация и воссоздание.

Слово *реставрация* происходит от латинского *restauratio* – восстановление. В широком смысле реставрация охватывает все виды работ, направленных как на сохранение произведения искусства или памятника архитектуры, так и на максимально возможное выявление его первоначального облика. В узком смысле реставрация – это укрепление материалов памятника, способствующее продлению его жизни, и устранение позднейших наслоений, искажающих его исторический и художественный облик.

Современная реставрация опирается на ряд положений, обобщенных в Венецианской международной хартии по консервации и реставрации исторических памятников и достопримечательных мест (1964 г.), ряде законов и постановлений Советского правительства. Теоретическое обоснование значимости сохранения культурного наследия, принципиальных основ реставрации дано в трудах И. Э. Грабаря, Д. С. Лихачева, Н. В. Перцева, В. В. Филатова и др.

Консервация – от латинского *conservation* – сохранение, сбережение памятника, музейного экспоната в дошедшем до нас виде с позднейшими историческими напластованиями. Консервация оставляет неприкосновенной его подлинность и не грозит уничтожением каких-либо его элементов, ценность которых пока еще не ясна, но может быть выявлена в будущем.

Консервация зданий-памятников имеет много общих черт с обычным ремонтом (бытует термин „ремонтно-реставрационные работы"). Обязательным условием консервации является максимальное сохранение подлинного материала памятника, в том числе и в значительной мере разрушенного. Если неизбежна частичная замена подлинного материала памятника, то при реставрации необходимо применять материалы не современные (которые часто просто несовместимы со старыми), а по возможности близкие к тем, которые использовались при создании самого памятника.

Вопросы защиты и укрепления частично разрушенных материалов памятников разрабатываются с учетом необходимости длительного сохранения объекта специалистами-химиками, работающими в различных реставрационных организациях и научно-исследовательских учреждениях. Современная химия дает реставраторам набор эффективных средств, позволяющих осуществить консервацию памятников из таких недолговечных материалов, как древесина, бумага, гипс.

Реконструкция (от латинского *reconstructio* – перестройка, восстановление) и *воссоздание* – это восстановление некоторых утраченных частей памятника, которое бывает допустимо только в исключительных случаях. Примером воссоздания может служить уничтоженный фашистами в годы второй мировой войны и поднятый из руин дворцово-парковый комплекс Петродворца в пригороде Ленинграда.

Реставрация, консервация, воссоздание – все это этапы единого процесса, результатом которого должно быть продление жизни памятника истории и культуры.

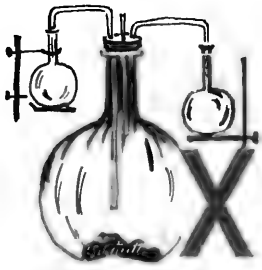
Обязательным этапом реставрационных работ является материаловедческое исследование объекта реставрации. На этом этапе выявляется не только состав материалов и технология их применения, но и одновременность или разновременность создания памятника, возможности целенаправленного воздействия на частично разрушенные или изменившиеся материалы, из которых он создан.

На основании предварительного исследования материалов и состояния памятника разрабатывается план реставрационных работ. Обычно в эти работы входит очистка от загрязнений или позднейших наслоений, антисептическая обработка, укрепление частично разрушенных материалов и различные работы, зависящие от специфических особенностей реставрируемого объекта.

Таким образом, реставрационный процесс включает искусствоведческий и материаловедческий анализ, выбор способов направленного воздействия на материалы реставрируемого объекта, прогнозирование его дальнейшей судьбы и границ продления срока его „жизни".

Глава 1

ВЫБОР ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РЕСТАВРАЦИОННЫХ РАБОТ



1.1. КРИТЕРИИ ВЫБОРА ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ РЕСТАВРАЦИИ ПАМЯТНИКОВ ИСТОРИИ И КУЛЬТУРЫ

Химические материалы и технологии их применения в реставрации и консервации памятников истории и культуры разнообразны и охватывают, по существу, все классы органических и неорганических веществ. Особое место среди химических материалов, применяемых в реставрационных работах, занимают полимеры — природные и синтетические вещества.

Синтетические полимеры и природные модифицированные полимеры, а также реакционноспособные олигомерные и мономерные соединения применяют для реставрации произведений искусства уже около пятидесяти лет. Широкий диапазон свойств полимеров дает возможность применять их для реставрации памятников из различных материалов. Растворы макромолекулярных соединений в органических растворителях используют в качестве клеев, лаков для поверхностных защитных покрытий, укрепления ослабленных пористых памятников. Наряду с некоторыми олигомерами они являются связующими композиций, рекомендованных для изготовления мастик и формовки утраченных фрагментов.

Водные растворы полимеров применяют в качестве клеев, на их основе получают пленки, сорбирующие загрязнения с поверхности различных материалов. Клеями, герметиками и очищающими составами являются латексы различных полимеров и сополимеров. Мономерами пропитывают ослабленные пористые экспонаты. При последующей полимеризации мономеров происходит повышение прочности материала.

Со времени появления высокомолекулярных соединений начались исследования по определению их долговечности. Был предложен ряд методов сравнения продолжительности эксплуатации полимеров в природных условиях и в условиях искусственного старения. И хотя в настоящее время разработаны стандарты проведения искусственного старения, исследователи еще не пришли к окончательному выбору наиболее надежных методов определения долговечности полимеров. На основе теоретических исследований и многолетней практики применения полимеров в различных областях науки и техники определена степень их стойкости в условиях эксплуатации, что позволяет четко разграничить области их применения.

Полимеры с разной структурой макромолекул обладают разной стойкостью во времени к воздействию окружающей среды. Они могут сохранять первоначальные свойства в течение продолжительного времени или подвергаться старению. Старение полимеров может сопровождаться а) потерей прочности (деструкция, выделение мономерных соединений);

б) потерей растворимости (образование трехмерной структуры – сшивание); в) потемнением или изменением цвета (изменение боковых групп полимерной цепи и (или) выделение продуктов реакции).

Несмотря на теоретические и практические достижения в области полимерной химии и технологии пока только немногие полимеры нашли применение в реставрации. Для каждого из процессов и объектов реставрации можно рекомендовать полимер, контакт которого с экспонатом наиболее целесообразен. Однако вряд ли можно представить себе полимер, который существовал бы вместе с памятником многие десятилетия без изменения исходных реставрационных качеств.

Многолетней практикой выработаны критерии выбора полимеров для реставрации памятников истории и культуры. Ниже они приведены в порядке их значимости.

1. Долговечность – наиболее существенный при выборе полимеров для реставрации параметр; долговечность реставрационного материала в идеале должна быть близкой к ожидаемому социально значимому времени существования реставрируемого объекта.

2. Адгезионные свойства, обеспечивающие прочное соединение полимера с материалом экспоната.

3. Сохранение прочного соединения с материалом памятника при длительном его хранении в музейных условиях или в условиях перепада температуры и влажности на открытом воздухе.

4. Отсутствие в полимере групп, способных реагировать с материалом экспоната, и исключение возможности появления таких групп при пропитке и длительном контакте полимера с материалом экспоната.

5. Растворимость в малотоксичных органических растворителях или воде.

6. Возможность удаления полимера из материала экспоната с помощью соответствующих растворителей. Это свойство должно сохраняться в течение продолжительного времени. В большинстве случаев оно относится к мастикам, лакам. Следует считаться с тем, что введенные в капиллярно-пористую структуру реставрируемого материала полимеры или неорганические вещества (укрепляющие, антисептики, антипирены и т. д.) даже в том случае, когда в результате химических реакций в них не происходит структурных изменений, ухудшающих растворимость, полностью не могут быть удалены из пор материала.

7. Паро- и воздухопроницаемость. Так, защитные и укрепляющие покрытия на фресковой живописи должны обладать хорошей паро- и воздухопроницаемостью, тогда как защитно-декоративные покрытия на металлах, стекле, керамике должны исключать контакт компонентов среды с защищаемой поверхностью.

8. Бесцветность и прозрачность полимерной пленки на поверхности материала должны обеспечивать неизменность цвето-тональной характеристики реставрируемого объекта.

9. Светостойкость лаковых пленок и красящих веществ.

10. Однородность полимеров по степени полимеризации (по молекулярной массе). Полимеры одного и того же химического состава должны

поставляться реставраторам узко фракционированными по молекулярным массам в широком интервале масс. Это облегчает получение растворов заданной концентрации и вязкости.

11. Физико-механические свойства, обеспечивающие возможность получения реставрационных дополнений, склеивания фрагментов, придания частично разрушенным материалам необходимых прочностных характеристик.

12. Эластичность при длительной эксплуатации и невысокие напряжения при усадке (которая должна быть минимальной) после удаления из полимера растворителя или после охлаждения расплава. Для этой цели в полимеры вводят пластификаторы.

13. Стойкость полимерных материалов или их композиций к биоразрушителям.

14. Аморфные полимеры должны иметь температуру стеклования, исключающую холодную текучесть.

15. Отсутствие в полимере нежелательных примесей. Так, остаточное содержание эмульгаторов, стабилизаторов и инициаторов в промышленных латексах может вызывать потемнение получаемых на реставрируемых объектах полимерных пленок в результате световой и термоокислительной деструкции. Поскольку в технических условиях и ГОСТах на латексы обычно не приводятся сведения о содержании этих веществ, каждую партию латексов перед применением необходимо исследовать на долговечность образующихся пленок методами ускоренного старения с проверкой ряда существенных для реставрации показателей.

16. Следует отдавать предпочтение промышленно выпускаемым полимерным материалам, так как, в отличие от лабораторных и опытно-промышленных материалов, они обладают постоянством характеристик. К тому же налаженный промышленный выпуск полимерного материала делает его доступным для реставрационных подразделений в различных регионах страны.

1.2. ПОЛИМЕ́РЫ В РЕСТАВРАЦИИ

Среди большого числа полимеров, выпускаемых нашей промышленностью, только немногие целесообразно рекомендовать для реставрационных целей. Их применяют в качестве монтировочных материалов для изготовления утраченных фрагментов, имитирующих материал памятника, в виде клеев и лаков с различным содержанием полимера для пропитки пористых систем и др.

Высокомолекулярные соединения, или *полимеры* (*polys* – много, *meros* – части), состоят из большого числа повторяющихся мономерных

звеньев. Число звеньев — *степень полимеризации* — может колебаться от нескольких десятков до сотен тысяч.

Полимеры образуются в результате реакций *полимеризации* или *поликонденсации*. При полимеризации можно получать полимеры с молекулярной массой от 20 000 до 1 000 000, при поликонденсации образуются более низкомолекулярные продукты. Низкомолекулярные полимеры называют *олигомерами*.

Некоторые полимеры традиционно именуют *смолами*. Это название часто употреблялось во время появления первых представителей высокомолекулярных соединений. Смолами, как правило, называют полимеры с небольшой молекулярной массой, преимущественно полученные методом поликонденсации. Более строго их следует называть олигомерами.

По сравнению с низкомолекулярными соединениями полимеры обладают рядом особенностей.

В зависимости от характера расположения полимерных цепей, их упорядоченности высокомолекулярные соединения находятся в *аморфном, частично кристаллическом* или *кристаллическом состоянии*. Для аморфных полимеров характерны три физических состояния: *стеклообразное, высокоэластическое, вязкотекучее*.

Наименьшую гибкость, наиболее прочную межцепную связь полимеры имеют в стеклообразном состоянии. При охлаждении до некоторой достаточно низкой температуры полимер теряет прочность, становится хрупким и разрушается без деформации. Температура, ниже которой это происходит, называется *температурой хрупкости* $T_{хр}$. Нагревание полимеров вызывает переход их в высокоэластическое состояние, в котором под действием небольшой нагрузки полимеры подвергаются обратимым деформациям, приобретают гибкость. Средняя температура перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое называется *температурой стеклования* $T_с$. При нагревании выше этой температуры полимерные цепи начинают перемещаться относительно друг друга, полимер может течь, наступает вязкотекучее состояние. Температура, при которой это происходит, называется *температурой текучести* $T_т$.

Большую роль играет *молекулярная масса* полимера. Полимеры с низкой степенью полимеризации при нагревании сразу из аморфного переходят в вязкотекучее состояние, минуя высокоэластическое. С увеличением молекулярной массы повышается температура текучести полимеров и, следовательно, интервал высокоэластического состояния. Полимеры с высокой степенью кристалличности при нагревании вначале переходят в аморфное состояние и плавятся.

Температурный интервал перечисленных физических состояний полимеров определяется природой мономеров, расположением мономерных звеньев в макромолекулах, т.е. строением полимеров, и их молекулярной массой.

Полимеры с линейными или разветвленными макроцепями способны растворяться в низкомолекулярных жидкостях. Получаемые растворы являются обратимыми равновесными системами, которые отличают-

ся высокой вязкостью. Процессу растворения предшествует набухание полимера в растворителе, продолжительность которого увеличивается с повышением молекулярной массы полимера.

По вязкости разбавленных растворов полимеров можно судить о их молекулярной массе. Характеризуя применяемые для получения лаков и клеев промышленные образцы полимеров, как правило, указывают молекулярную массу или (и) вязкость их растворов. Обычно приводят относительную, удельную или характеристическую вязкость* их разбавленных растворов. Для практического применения полимеров обычно достаточно знать одну из этих характеристик. Полимеры с удельной вязкостью 0,3–0,5 считают низковязкими; 1,5 и выше – высоковязкими.

В реставрации находят применение как синтетические, так и природные полимеры.

1.2.1. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

По химическому составу полимеры подразделяют на:

карбоцепные – их основная цепь состоит из углеродных атомов;

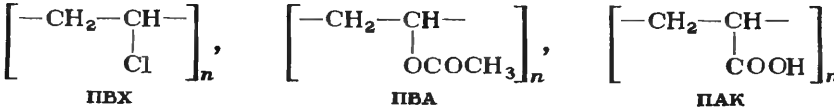
гетероцепные – их основная цепь кроме углерода содержит атомы кислорода, азота, серы, фосфора, кремния, бора, алюминия и других элементов;

элементорганические – их макромолекулы наряду с углеводородными группами содержат неорганические фрагменты.

По способу получения различают полимеры *полимеризационные* и *поликонденсационные*. Полимеры, получаемые путем реакций боковых групп макромолекул с различными соединениями, называются *модифицированными*. Их особенностью является то, что в них всегда содержится некоторое количество первоначальных реакционноспособных групп.

Карбоцепные полимеры образуются в результате полимеризации низкомолекулярных соединений – *мономеров*, имеющих между атомами углерода двойную или тройную связь.

Название полимеров складывается из приставки поли- и названия исходного мономера. Например: полиэтилен $[-CH_2-CH_2-]_n$, поливинилхлорид (ПВХ), поливинилацетат (ПВА), полиакриловая кислота (ПАК), полиметилакрилат (ПМА), полиметакриловая кислота (ПМАК), полиметилметакрилат (ПММА):

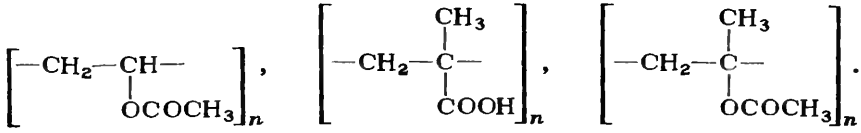


ПВХ ПВА ПАК

**Относительной вязкостью* называют величину η/η_0, где η и η_0 – вязкости соответственно раствора полимера концентрацией C и чистого растворителя. Величину $\eta_{уд}=(\eta-\eta_0)/\eta_0$ называют *удельной вязкостью*, величину $\eta_{уд}/C$ – *приведенной вязкостью*, а величину $[\eta]=\lim(\eta_{уд}/C)$ – *характеристической вязкостью*. Относительная и удельная вязкости – безразмерные величины, характеристическую вязкость чаще всего выражают в дл/г. Пользуясь значением $[\eta]$, по формуле Марка – Куна – Хувинка можно определить молекулярную массу полимеров M:

$$[\eta]=KM^a,$$

где K и a – константы, определяемые для каждой пары полимер – растворитель.



ПМА ПМАК ПММА

К гетероцепным полимеризационным полимерам относится, например, полиэтиленоксид $[-CH_2-CH_2-O-]_n$. Молекулярную массу этого полимера регулируют добавлением в реакционную массу гликолей. Полимеры этиленоксида с молекулярной массой до 40000 принято называть полиэтиленгликолями. В зависимости от условий полимеризации получают жидкие и воскообразные образцы полиэтиленгликолей. Собственно полиэтиленоксидами называют полимеры этиленоксида с молекулярной массой 500000–10000000. Полимеры этиленоксида растворяются в воде и многих органических растворителях, не растворяются в предельных углеводородах; обладают поверхностно-активными свойствами.

В реставрации полиэтиленоксид применяют для консервации мокрого археологического дерева. Низкая токсичность, стойкость к действию кислорода позволяют рассчитывать на расширение области его применения (например, при загущении красок и латексов).

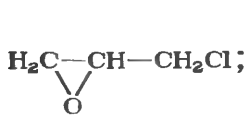
Полиуретаны получают путем ступенчатой (миграционной) полимеризации. Исходными соединениями для их получения являются ди- или полиизоцианаты и двух- или многоатомные спирты.

Полиуретаны – высокоплавкие, прочные материалы (т. пл. 150–200 °С). Они растворяются в феноле, крезоле, сильных кислотах. Обычно эти полимеры получают с молекулярной массой от 13000 до 30000. Их применяют для изготовления клея для керамики, стекла, древесины, пластмасс. Для них характерна высокая атмосферостойкость, стойкость к действию кислорода воздуха. Твердые полимеры имеют вид слоновой кости. Полиуретановые клеи – прозрачные или желтовато-коричневые вязкие жидкости. Жизнеспособность клея 1–3 ч, поэтому его готовят непосредственно на месте применения. Полиуретановые клеи поставляются потребителю в виде отдельных компонентов в герметически закрытой упаковке, обеспечивающей их сохранность в течение многих месяцев. Клеи могут содержать или не содержать растворитель.

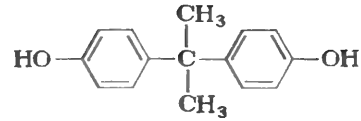
Для монтировки художественных произведений используют легкий, прочный пенополиуретан. Его получают непосредственно на экспонатах, которые необходимо монтировать. Исходными гидроксилсодержащими соединениями для получения пенополиуретанов служат полиэфиры с молекулярной массой 2000–2500. Пенообразующим агентом является диоксид углерода, который образуется в результате реакции диизоцианатов с водой.

Эпоксидные смолы представляют собой поликонденсационные гетероцепные полимеры (точнее олигомеры) сравнительно невысокой молекулярной массы, образующиеся при взаимодействии соединений, содержащих эпоксидную группу, с двух- или многоатомными спиртами. Чаще всего в промышленности их получают взаимодействием эпихлоргидри-

на (I) и дифенилолпропана (II):



I



II

Эпоксидные олигомеры представляют собой вязкие жидкости от светло-желтого до коричневого цвета. Они растворяются в кетонах, ароматических углеводородах, сложных эфирах и других органических растворителях. В зависимости от способа получения их молекулярная масса изменяется от 370–600 до 1 500–3 800.

При введении веществ, называемых *отвердителями*, происходит отверждение (сшивание) эпоксидных олигомеров – переход их в неплавкое и нерастворимое состояние. Отверждение не сопровождается выделением побочных продуктов, поэтому полученный полимер имеет минимальную усадку. В качестве отвердителей обычно используют ди- и полифункциональные алифатические и ароматические амины, низкомолекулярные полиамиды и различные производные аминов. Их добавляют в количестве 10–15% к массе эпоксидного олигомера. Отверждение при комнатной температуре наступает через 10–15 ч.

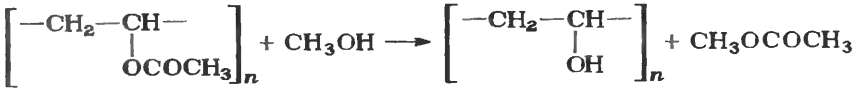
Эпоксидные полимеры обладают высокой адгезией и клеящей способностью. Они, как правило, не светостойки, со временем темнеют. В реставрации эпоксидные полимеры применяют в качестве клеев и основы для мастик. Из них формируют различные детали для воссоздания утраченных фрагментов, а также отливают копии небольших экспонатов. Отрицательным качеством этого полимера является трудность его удаления с памятника, он обладает прочностью и нерастворимостью.

Методом поликонденсации получают фенолоальдегидные полимеры. Они образуются при реакции фенола и его гомологов с альдегидами. Наибольшее распространение получили фенолоформальдегидные полимеры. На первой стадии поликонденсации получают олигомеры с молекулярной массой 200–1 300. Олигомеры хорошо растворяются во многих органических растворителях, плавятся. При нагревании или долгом хранении в обычных условиях они переходят в нерастворимое состояние, приобретая трехмерную (сшитую, сетчатую) структуру. Поэтому при использовании в качестве клеев фенолоформальдегидных олигомеров получают нерастворимый и очень трудно удаляемый клеевой шов (склейку).

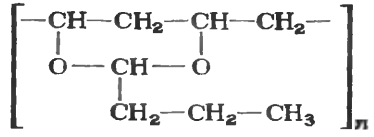
Олигомеры хорошо совмещаются с некоторыми полимерами различных классов. В реставрации часто пользовались и пользуются до настоящего времени клеевыми композициями фенолоальдегидных олигомеров и поливинилацеталей. Эти композиции обычно применяют в виде спиртовых растворов. Наибольшее распространение получила клеевая композиция поливинилбутираль – фенолоформальдегидный олигомер в соотношениях 1 : 1 (клей БФ-2) и 1 : 5,7 (клей БФ-4).

Из синтетических модифицированных полимеров большое значение для реставрации имеют: поливиниловый спирт (ПВС), поливинилбутираль (ПВБ), метилолполиамид (МПА).

ПВС получают алкоголизом, главным образом метанолизом ПВА (катализатор – кислота или щелочь):

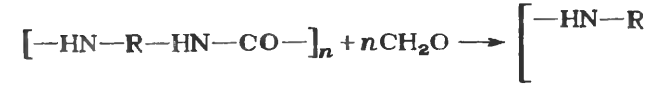


ПВБ – ацеталь ПВС и масляного альдегида общей формулы:



ПВБ, как и все ацетали, получают гидролизом ПВА с последующим присоединением альдегида к образовавшемуся ПВС, поэтому кроме бутиральных групп ПВБ содержит также ацетильные и гидроксильные.

МПА получают при обработке полиамидов формальдегидом:



1.2.2. ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

К широко применяемым в реставрации природным полимерам в первую очередь следует отнести животные (белковые) и растительные клеи.

Животные клеи (желатина, костный, мездровый) получают из коллагена тканей животных. Наиболее чистым из этой группы клеев является желатина; клеи, получаемые при вываривании кожи животных (мездровый, кожный), являются высокоэластичными. Рыбий клей, получаемый из коллагена осетровых рыб (осетровый клей), широко применяется в реставрации станковой живописи и икон.

Животные клеи растворимы в теплой воде и разбавленных растворах солей; нерастворимы в этиловом спирте, ацетоне, сложных эфирах, предельных и ароматических углеводородах. При растворении вначале имеет место продолжительный процесс набухания при комнатной температуре, после чего при нагревании происходит уже собственно растворение. Продолжительное нагревание выше 60 °С ведет к снижению вязкости раствора и его клеящих свойств. Животные клеи имеют высокую молекулярную массу и поэтому образуют вязкие растворы.

Концентрированные растворы желатины (30–45 %) уже при 30 °С образуют гель (студень). Менее концентрированные растворы теряют текучесть при более низкой температуре. Свойство клеев образовывать гели удобно для реставраторов. Нанесение геля на поверхность предотвращает растекание или всасывание клея пленки из него очень прочны.

При укреплении участков живописи их слегка нагревают, клей приобретает подвижность и проникает на заданную глубину.

Белковые клеи, например рыбий (осетровый) клей, применяют в реставрации станковой живописи при укреплении ослабленных фрагментов и при переводе картин на новый холст. Клеевая пленка обладает не только прочностью, но и жесткостью, поэтому ее пластифицируют. В качестве пластификатора применяют мед. Массовое соотношение меда и сухого клея варьируют от (1,5 ÷ 2) : 1 до 1 : 1. Для увеличения проникающей способности клеевого раствора при пропитке ослабленного холста, укреплении грунта, а также для снижения жесткости исходного и состарившегося клея применяют состав мед : осетровый клей = (1,5 ÷ 2) : 1. Когда нет необходимости в глубоком проникновении клея, а его роль сводится к созданию прочной основы при дублировании, то используют соотношение мед : осетровый клей (1 : 1).

Большое содержание меда в клее, применяемом для реставрации, при хранении произведений в условиях повышенной влажности может привести к развитию микроорганизмов. Для предотвращения этого в клей иногда добавляют около 1% антисептика, чаще всего – пентахлорфенолята натрия. Иногда для дублирования применяют смесь мед : клей : ПВС = 2 : 2 : 1 при концентрации осетрового клея 5% и выше.

В качестве пластификатора белковых клеев может быть использован глицерин. Его иногда применяют вместо меда, но это вряд ли целесообразно, так как глицерин с течением времени испаряется из композиции. Но глицерин все же используют в качестве пластификатора некоторых клеев. Его вводят в фабричные эмульсионные грунтовки, в желатиновую поверхностную проклейку чертежно-рисовальной бумаги. Желатино-глицериновую проклейку используют в реставрации произведений графики.

В ряд белковых клеев входит казеин, присутствующий в молоке. Казеин относится к фосфопротеидам и содержит около 1% фосфора. Фосфопротеиды – слабые многоосновные аминокислоты, оксигруппы которых этерифицированы фосфорной кислотой. Казеин нерастворим в воде, только набухает в ней. Он не растворяется в органических растворителях. При действии оснований получают соли казеина – казеинаты, растворимые в воде. При нагревании выше 50 °С эти соли разлагаются. Казеин применяют в качестве связующего в композициях со щелочестойкими пигментами. Казеиновая пленка отличается твердостью и хрупкостью, склонна к растрескиванию, поэтому ее нанесение на красочный слой живописи может привести к разрушению произведения. При реставрации монументальной живописи на известковой штукатурке можно использовать казеин в качестве связующего. С известью казеин дает нерастворимый в воде казеинат кальция, который обладает стойкостью к атмосферным воздействиям.

Растительные клеи готовят на основе крахмала, камедей, природных смол – даммары, канифоли, сандарака, мастикса, янтаря, шеллака, копалов.

Крахмал является традиционной основой для клеев, применяемых в реставрации произведений на бумаге. Из разных видов крахмала (пше-

ничный, картофельный, рисовый, маисовый и др.) для реставрации используют пшеничный. Из пшеничной муки готовят 8%-й клейстер и пластифицируют его 2% глицерина. С помощью такого клея и проводят реставрацию бумаги – заклейку утрат, дублирование документов и архивных материалов, наклеивание произведений графики на новую основу. Приклеивание прочное, не отслаивается в течение многих лет. В случае необходимости при смачивании водой склеенные листы легко можно разнять.

Природные смолы находят широкое применение в реставрации. Химический состав природных смол до настоящего времени полностью не выяснен. В основном они содержат смоляные кислоты, их эфиры, высшие спирты. Смолами широко пользовались в реставрации памятников из различных материалов, однако постепенно их вытесняют синтетические полимерные вещества.

Смолы получают из млечного сока некоторых растений, а также экстракцией коры деревьев хвойных пород. В состав этих смол входят различные органические кислоты, их эфиры, эфирные масла, углеводороды. Благодаря наличию карбоксильных групп смолы дают эфиры при взаимодействии со спиртами и соли при взаимодействии с основаниями. Смолы размягчаются при 55–100 °С и приобретают текучесть при 80–190 °С. Используют смолы в виде лаков в органических растворителях.

Даммара – бесцветная или слабоокрашенная смола, в состав которой входят даммароловая кислота, индифферентные вещества – резены, отвечающие формулам $C_{22}H_{34}O_2$ и $C_{32}H_{52}O$, эфирные масла и воск. Растворяется в скипидаре, ароматических и хлорированных углеводородах, сложных эфирах; при нагревании – в растительных маслах. Даммара образует бесцветные или слегка окрашенные покрытия, которые со временем несколько темнеют. Даммаровые покрытия считаются наиболее светостойкими из всех покрытий на основе природных смол. Из даммары приготовляют лаки, иногда с добавлением восков, полимеризованного льняного масла. Даммаровые лаки используются в качестве защитного средства для покрытия живописи. При содержании масла 10–15% от массы смолы лаки на основе даммары легко удаляются с поверхности живописи спиртово-скипидарными эмульсиями. При реставрации произведений масляной и темперной живописи применяют промышленные образцы даммаровых лаков – 30%-й раствор смолы в смеси пинен : этиловый спирт = 1 : 1.

Канифоль – твердая, хрупкая, стеклообразная прозрачная, неводостойкая смола светло-желтого (реже темно-красного) цвета, в состав которой входит 80–95 % смоляных кислот общей формулы $C_{19}H_{29}COOH$. Хорошо растворяется в диэтиловом эфире, спиртах, ацетоне, скипидаре, ароматических углеводородах, сложных эфирах; не растворяется в воде. Канифоль добавляют в небольших количествах к даммаровым лакам для повышения прозрачности пленки. В реставрации используется воско-канифольная мастика – клей-расплав. Клей-расплав подобного типа нашел широкое применение в реставрации дерева, кости, обугленной деревянной скульптуры и других материалов. Предметы, отреставрированные с его помощью, сохраняются долгие годы практически без измене-

ний. Из воскоканифольной композиции и различных наполнителей приготовляют мастики для заполнения трещин в экспонатах из различных материалов. Их нецелесообразно применять для реставрации светлых пористых произведений. Клеевая основа проникает в поры материала, оставляет в месте соединения темные полосы, которые очень трудно, а иногда невозможно удалить.

Резинаты — соли смоляных кислот канифоли — применяют в качестве пленкообразователей для лаков. Резинаты кобальта и марганца могут также служить сиккативами для масляных лаков и красок.

Мастикс — эластичная смола, при старении желтеет, становится хрупкой. Растворяется в ароматических углеводородах, спиртах, кетонах, сложных эфирах, скипидаре. Уже давно мастикс применяется для живописных лаков. Раствор смолы в пинене (30%-й) используют для покрытия темперной и масляной живописи.

Копалы в настоящее время мало применяют в реставрационных процессах, поскольку после высыхания лака они дают нерастворимую темную пленку.

Янтарь — ископаемая смола хвойных деревьев третичного периода от желто-красного до бурого цвета, состоящая в основном из полиэфиров янтарной кислоты. Янтарь расплавляют, после чего он приобретает растворимость и его можно применять в виде лаков. Пленка, полученная из янтарных лаков, жесткая, хрупкая, имеет темную окраску. Для реставрации янтарные лаки практически не применяются.

Шеллак — смола животного происхождения, состоящая главным образом из алифатических полиоксикислот, — вырабатывается лаковыми червецами, паразитирующими на некоторых видах деревьев, которые произрастают преимущественно в Индии и Таиланде. Растворяется в спиртах, кетонах, пинене, а также в слабощелочных водных растворах. Лаковые пленки, полученные из растворов шеллака, значительно более водостойки и прочны, чем пленки из даммары и мастикса. Шеллачные лаки содержат 30—45% смолы. Спиртовым шеллачным лаком покрывают мебель после реставрации.

Камеди — смолообразные вещества или смеси веществ углеводного характера, способные в воде набухать и образовывать вязкие растворы или дисперсии. Камеди применялись в качестве связующих для приготовления некоторых красок в станковой и акварельной живописи.

Аравийская камедь — гуммиарабик — представляет собой кальциевую соль арабовой кислоты, содержащую также остатки уроновых кислот. Применяется в качестве связующего красок для миниатюрной живописи.

Восками называют жироподобные вещества растительного или животного происхождения. Они состоят из сложных эфиров, образованных высшими жирными кислотами и высокомолекулярными обычно одноатомными спиртами. В состав эфиров наиболее часто входят пальмитиновая кислота $C_{15}H_{31}COOH$ и спирты с числом углеродных атомов 16—30. Кроме сложных эфиров в воске содержатся свободные спирты, жирные кислоты, высокомолекулярные углеводороды и некоторые красящие

вещества. В реставрации чаще всего применяют пчелиный воск, получаемый из пчелиных сотов. Он содержит 72% эфиров жирных кислот, 33% из которых — мирицилпальмитат, 13,5% свободных кислот и около 12% углеводородов. Температура плавления пчелиного воска 62–70 °С, при 40–50 °С он пластичен. В той или иной степени воск растворяется в большинстве органических растворителей. В воде не растворяется. Ниже указана растворимость пчелиного воска в некоторых растворителях при различных температурах, г на 100 мл растворителя:

	25 °С	35 °С	45 °С
Этиловый спирт, 95%-й	0,41	0,97	1,56
Бензол	24,2	64,2	106,8
Скипидар	8,0	26,0	59,0
Дихлорэтан	1,67	4,97	20,3

В древности пчелиный воск применяли в качестве связующего красок для живописи (энкаустика). Без изменения внешнего вида пигменты в композициях из воска, смол и жиров дошли до нашего времени. Произведения искусства из многих материалов иногда покрывают или пропитывают расплавами или растворами воска для защиты от атмосферных воздействий. При этом они приобретают гидрофобность, но липкость воска уже при сравнительно низких температурах способствует загрязнению поверхности.

В реставрации часто используют воскосмоляные мастики для скрепления водоотталкивающих слоев краски масляной живописи, укрепления ослабленного красочного слоя современной темперы, заполнения утрат. Воскосмоляную мастику используют при дублировании картин масляной живописи на холст и стеклоткань, а также для сохранения каменных, металлических и деревянных произведений искусства (ганозис).

Ниже приведены температуры размягчения и плавления природных смол:

	Температура размягчения, °С	Температура плавления, °С
Даммара	55	84–86
Канифоль	52–70	110
Мастикс	80	110
Копалы	50–80	110–190
Янтарь	150	300
Шеллак	65–75	115–120

Из природных соединений наиболее часто подвергается модификации целлюлоза — полисахарид, построенный из элементарных звеньев ангидро-*D*-глюкозы, общей формулы $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$. Реакционноспособными являются три гидроксильные группы целлюлозы. При взаимодействии целлюлозы с кислотами и спиртами образуются соответственно сложные и простые эфиры. Из сложных эфиров некоторое применение в реставрации художественных изделий получили нитраты

целлюлозы (НЦ) и ацетаты целлюлозы (АЦ):

$$\underset{\text{НЦ}}{[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x]_n};\quad \underset{\text{АЦ}}{[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCOCH_3)_x]_n}.$$

Нитрат целлюлозы обладает хорошей клеящей способностью, но пожароопасен, со временем темнеет и отличается низкими физико-механическими показателями. Ацетат целлюлозы лишен этих недостатков, но его пленки обладают жесткостью.

Большое значение в реставрации приобрели простые эфиры целлюлозы общей формулы $[C_6H_7(OH)_{3-x}(OR)_x]_n$.

Применяют главным образом водорастворимые эфиры целлюлозы. Их свойства определяются степенью замещения гидроксильных групп x и степенью полимеризации макромолекул n, которая изменяется в широких пределах.

Метилцеллюлозу (МЦ) $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_3)_x]_n$ получают действием на щелочную целлюлозу метилхлорида. МЦ растворяется в холодной воде, бензиловом спирте, пиридине, ледяной уксусной кислоте, анилине, смесях низших спиртов с водой; при нагревании растворяется в гликолях, глицерине, этаноламине; не растворяется в горячей воде.

Оксиэтилцеллюлоза (ОЭЦ) $\left\{C_6H_7O_2(OH)_{3-x}[(OCH_2CH_2)_yOH]_x\right\}_n$ является продуктом взаимодействия целлюлозы с этиленоксидом, который реагирует не только с гидроксильными группами целлюлозы, но и с оксиэтильными группами. При этом образуется привитой сополимер целлюлозы и полиэтиленоксида. ОЭЦ хорошо растворяется в воде, смеси этилового спирта с водой (30 : 70 по массе), муравьиной кислоте, диметилсульфоксиде, этиленхлоргидрине.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_2COOH)_x]_n$ — простой эфир целлюлозы и гликолевой кислоты. КМЦ получают при обработке щелочной целлюлозы монохлоруксусной кислотой или ее натриевой солью. Наибольшее значение имеет натриевая соль КМЦ (Na-КМЦ), которая, как и КМЦ, представляет собой белое или слегка желтоватое твердое вещество. КМЦ нерастворима в воде, низкомолекулярных спиртах и кетонах; растворима в водных растворах щелочей. Na-КМЦ растворяется в воде и в водных растворах щелочей.

Реже в реставрации используют метилоксипропилцеллюлозу (МОПЦ) $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x-y}(OCH_3)_x(OC_3H_6OH)_y]_n$. По свойствам она почти аналогична метилцеллюлозе.

Нерастворимый в воде простой эфир — этилцеллюлозу (ЭЦ) $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OC_2H_5)_x]_n$ получают действием на щелочную целлюлозу этилхлорида. ЭЦ растворима в бензоле, ацетоне, толуоле, метиленхлориде; набухает и частично растворяется в спиртах, нерастворима в предельных углеводородах. Растворами этилцеллюлозы (низкоконцентрированными) в ароматических углеводородах закрепляют текучие тексты.

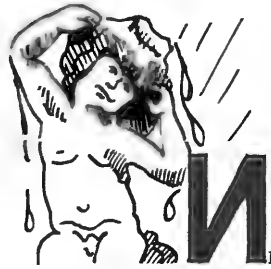
Водорастворимые эфиры целлюлозы применяют преимущественно в реставрации бумажных материалов, тканей, живописи в виде клеев и укрепляющих проклеек.

Проклейка ветхой бумаги погружением в 2 %-й раствор МЦ на 1 мин повышает ее прочность. Например, при такой обработке разрывная длина газетной бумаги повышается вдвое. МЦ обладает поверхностно-активными свойствами. Ее 0,5 %-е растворы в смеси воды, аммиака и спирта применяют для удаления загрязнений с различных поверхностей. Работу проводят мягкой кистью. ОЭЦ обладает аналогичными свойствами и применяется для тех же целей.

Na-КМЦ используют главным образом в качестве клеев для бумаги. Растворы этого соединения нашли применение для снятия поверхностных загрязнений со скульптуры из различных материалов. Используют 10–15 %-е растворы Na-КМЦ в смеси вода : глицерин (70 : 30 и 80 : 20 по массе). Вязкий раствор полимера наносят на поверхность скульптуры и после удаления воды пленку снимают вместе с загрязнениями, которые на ней адсорбировались. Глицерин добавляют и для пластификации, и для антиадгезионного действия.

Пленки из простых эфиров целлюлозы жесткие. В качестве пластификаторов можно применять глицерин, гликоли. Пластификация носит временный характер.

Клеи из водорастворимых полимеров подвергаются действию микроорганизмов, поэтому в них рекомендуется добавлять антисептики – ртутькремнийорганические соединения, катамин АБ, пентахлорфенолят натрия, нипагин и др.



1.3. КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК РЕСТАВРАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Интерес к применению кремнийорганических соединений (КОС) в реставрации вызван в первую очередь комплексом положительных физико-химических характеристик как самих соединений, так и композитов, образуемых ими при пропитке различных материалов.

1.3.1. ПРОПИТКА ЧАСТИЧНО РАЗРУШЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Введение КОС или смесей их с карбоцепными полимерами в частично разрушенные материалы реставрируемых объектов замедляет происходящие в них деструкционные процессы. Растворы КОС способны глубоко проникать по капиллярам в различные материалы – древесину, строительную керамику, гипс, известняк и т. д. Ориентировочно глубину пропитки l за время τ можно определить по уравнению:

$$l = \sqrt{0{,}5\sigma \cos\Theta r/\eta}\,\tau, \qquad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение раствора пропитывающего вещества (консерванта); Θ – краевой угол смачивания; r – радиус капилляра; η – вязкость раствора консерванта.

Из уравнения (1) видно, что глубина пропитки обратно пропорциональна корню квадратному из вязкости раствора консерванта. Поэтому при консервации старых, частично разрушенных материалов, где необходима пропитка на всю глубину разрушенного и частично неразрушенного слоя, низкое значение вязкости растворов консервантов является существенным фактором. Ниже приведена относительная вязкость растворов полимеров в толуоле η/η_0 (где η – вязкость раствора полимера, η_0 – вязкость растворителя) различной концентрации C:

	C,%	η/η_0
ПБМА НВ	5	2,1
	10	6,1
	20	15,7
АБЦ (в растворе этилацетата)	1,25	4,3
	2,5	21,9
	5,0	216,0
Эпоксидная смола ЭД-6	5	1,0
	10	1,1
	20	1,4
Полиметилсилазан МСН-7	5	1,0
	10	1,0
	20	1,1
Полиметилфенилсилоксан КО-921	5	1,0
	10	1,3
	20	1,5
Полиметилфенилсилоксан К-9	5	1,0
	10	1,1
	20	1,3

Из приведенных данных видно, что для КОС нарастание вязкости с увеличением концентрации растворов незначительно: 5%-е растворы КОС имеют вязкость, близкую к вязкости растворителя, 20%-е – в 1,5 раза бóльшую, тогда как концентрированные растворы полибутилметакрилата (ПБМА) имеют вязкость в 10–15 раз бóльшую, ацетобутирата целлюлозы (АБЦ) – в десятки раз бóльшую. Растворы эпоксидных смол имеют низкую вязкость, но возникают трудности с их отверждением в капиллярно-пористой системе, очевидно, из-за неравномерного распределения смолы и отвердителя по длине капилляров.

Смеси КОС – полиметилфенилсилоксана (ПМФС) с полиорганосилазанами и (или) тетраэтоксисиланом (ТЭС) – в зависимости от соотношения компонентов имеют различные скорости нарастания вязкости растворов. Это позволяет подбирать оптимальные составы смесей КОС, обладающих медленным нарастанием вязкости растворов, большой глубиной проникновения в капиллярно-пористую структуру материала при его укреплении. Так, оптимальное соотношение применяемой в реставрации смеси ПМФС – полиорганосилазан оказалось равным 3 : 2.

Поскольку КОС сами по себе не дают значительного укрепляющего эффекта, для реставрационных работ широкое применение получили их смеси с полиакрилатами, ПВА. Совместимость компонентов в растворах этих смесей и в образующихся пленках способствует достижению опти-

мальных значений таких показателей композитов, образующихся при пропитке реставрируемых материалов, как прочность, эластичность, газо- и паропроницаемость, прозрачность и др.

Обычно КОС образуют пористые пленки с высокой газо- и паропроницаемостью. Это хорошо для защиты и укрепления кирпичной и каменной кладки, древесины, штукатурки, но, как правило, нежелательно при защите металла от коррозии. Модификация ПМФС полибутилметакрилатом, поливинилацетатом и сополимерами бутилметакрилата и винилацетата позволяет в значительной степени устранить этот недостаток.

Капиллярно-пористая структура частично разрушенных реставрируемых материалов не позволяет точно оценить количество поглощаемого полимерного консерванта и соответственно его упрочняющее действие. Ниже указан интервал значений свободного объема пор для различных материалов, %:

Древесина	150–350	Керамика	10–15
Гипс	80–150	Известняки	4–5; 30–40; 100–120

Адгезионные и когезионные характеристики индивидуальных КОС и их смесей изменяются в широких пределах. Так, равные количества (10%) поглощенного ПМФС (мол. масса 4500) и полиметилсилазана дают упрочнение на 30–50% от прочности исходного, неразрушенного материала, тогда как смесь этих полимеров в оптимальном для данной системы соотношении дает упрочнение на 80–120%. Точно так же обстоит дело с водозащитой. Максимальный эффект достигается при пропитке материала смесями силоксанов с силазанами.

Эффективность пропитки частично разрушенных материалов растворами полимеров, в том числе и кремнийорганических, зависит от ряда факторов: характеристик раствора и капиллярно-пористой системы, свойств поверхности и взаимодействия полимера с поверхностью реставрируемого материала. В качестве обобщенных показателей изучены кинетика пропитки и изотермы поглощения для наиболее характерных материалов – древесины, керамики, гипса, известняка, пенобетона. Поглощение КОС любыми пропитываемыми материалами складывается из двух основных процессов: заполнение капиллярно-пористой структуры и фиксация макромолекул полимера на поверхности материала. Второй процесс не является мгновенным, так как связан с изменением конформации макромолекул в прилегающем к поверхности слое раствора и постепенным обменом молекул малой молекулярной массы на более крупные.

Количество поглощенного полимера-консерванта можно вычислить по следующей формуле:

$$W = 1 - A \exp(B - C\tau/h^2), \qquad (2)$$

где W – количество поглощенного консерванта; τ – время; h – линейный размер пропитываемого образца; A, B, C – коэффициенты.

Коэффициенты *A, B, C* вычисляют из экспериментальных данных, полученных при измерении зависимости количества поглощенного полимера от времени для образца малых размеров, отобранного от объекта, который необходимо пропитывать. Задавая значения времени пропитки τ, получают ряд значений W для образца данного линейного размера, из которых можно выбрать соответствующее оптимальному количеству консерванта. Погрешность между расчетным и экспериментально определенным количествами поглощенного консерванта находится в пределах 5–10%.

Поглощение кремнийорганических составов различными материалами определяется степенью равновесности системы. Для подвижного равновесия определены следующие значения коэффициентов распределения КОС:

Полиметилсилазаны	1,3–1,4
Полиметилфенилсилоксаны	1,15–1,3
Полиэтилгидридсилоксаны	0,9–1,0

Для остальных типов КОС, ПМБА, АБЦ, ПВС коэффициенты распределения меньше единицы.

Достаточно высокие значения коэффициентов распределения для полиорганосилазанов и ПМФС определяются наличием активно взаимодействующей с поверхностью группировки Si–NH–Si у первых соединений и концевых ОН-групп у вторых.

Знание коэффициентов распределения позволяет при пропитке заранее рассчитать минимальное количество КОС, необходимое для покрытия всей поверхности (в том числе и в микрокапиллярах) материала реставрируемого объекта. От поглощенного количества полимера зависят такие характеристики композита, как прочность и водопоглощение.

Интерес представляет как кинетика водопоглощения материалов, пропитанных КОС, так и значение полного водонасыщения. Скорость водопоглощения пропитанными КОС материалами заметно снижается, причем особенно на начальном этапе – в первые и вторые сутки. Для гидрофильных материалов (древесина, гипс, пенобетон) вследствие пористости пленки КОС происходит медленное проникновение воды и ее паров в глубь материала. Водопоглощение образцов, пропитанных эпоксидной смолой, сохраняется незначительным до момента, пока материал через микротрещины насытится водой и начнет набухать, что приводит к разрушению пленки эпоксидной смолы и свободному проникновению воды в глубь материала. Наиболее низкое предельное водопоглощение характерно для различных материалов, пропитанных смесями ПМФС с полиметилсилазаном, АБЦ, ПБМА и акриловыми сополимерами БМК-5, 40 БМ при оптимальном соотношении компонентов смеси. Каждый из полимеров, взятый в отдельности, улучшает водозащищенность материала, но совмещение этих полимеров с КОС значительно усиливает эффект.

Для различных полимеров оптимальными добавками могут быть различные КОС. Так, для АБЦ перспективной добавкой является смесь ТЭС с этиловым эфиром ортокремниевой кислоты. ТЭС служит хоро-

шим растворителем АБЦ, а при достаточно долгом „созревании" раствора происходит переэтерификация и часть кремния удерживается образующейся пленкой, придавая ей ряд положительных качеств: водостойкость, эластичность, прочность, стойкость к световому старению. Перспективными модификаторами эпоксидных смол являются полиорганосилазаны, которые служат сшивающими агентами (отвердителями) и образуют единую структуру, отличающуюся высокой эластичностью, водостойкостью, термостабильностью.

1.3.2. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Физико-химические характеристики КОС определяются их составом и строением. Многие кремнийорганические материалы, в том числе полимеры, обладают комплексом ценных свойств: высокой свето-, тепло- и морозостойкостью, малой зависимостью вязкости их растворов от концентрации и низким поверхностным натяжением (что обеспечивает глубинную пропитку частично разрушенных материалов), стойкостью к окислению и радиационному воздействию, специфическими адгезионными свойствами, способностью гидрофобизировать гидрофильные поверхности. Разнообразие КОС позволяет выбрать из них наиболее подходящие для реставрационных целей.

Силанолы — мономерные кремнийорганические соединения общей формулы $R_nSi(OH)_{4-n}$, где R — алкильный или арильный радикал, $n = 1 \div 3$. Низшие триалкил (арил) силанолы являются бесцветными малоподвижными жидкостями, высшие — твердыми веществами. Триалкил (арил) силанолы плохо растворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях. При переходе к силандиолам $R_2Si(OH)_2$ и силантриолам $RSi(OH)_3$ растворимость в воде повышается, а растворимость в органических растворителях понижается.

Для силанолов характерна реакция межмолекулярной гидролитической конденсации с образованием силоксанов:

$$2R_3SiOH \longrightarrow R_3Si{-}O{-}SiR_3 + H_2O.$$

Промежуточными продуктами конденсации являются силоксандиолы и полиорганосилоксанолы. Наиболее легко дегидратируются низшие силанолы и силантриолы. Силанолы легко реагируют с гидроксилсодержащими соединениями, аминами, силанами, оксидами и кислородными кислотами бора, фосфора, сурьмы, ванадия. Эти свойства соединений, содержащих группы Si—OH, лежат в основе получения и закрепления защитных пленок на поверхности из различных материалов.

Органосиланоляты натрия — натриевые соли алкил (арил) силантриолов общей формулы $HO[RR'Si(ONa)O]_nH$, где $R = CH_3$ или C_2H_5; $R' = CH_3$, C_2H_5, H или OH; $n = 3 \div 16$. Эти соединения растворяются в воде и низших спиртах, но не растворяются в углеводородах. Их водные растворы имеют щелочную реакцию (pH 13—14). В водном растворе $HO[RR'Si(ONa)O]_nH$ распадаются на мономерные молекулы $RR'Si(OH)ONa$,

их димеры и тримеры. Образующиеся гидроксисиланоляты – весьма реакционноспособные соединения, вступающие в различные превращения, свойственные алкоголятам и силанолам.

Выпускаемые промышленностью органосиланоляты натрия нашли широкое применение в качестве гидрофобизирующих составов. Выпускаются гидрофобизирующие составы ГКЖ-10, ГКЖ-11 и ГКЖ-12, представляющие собой 30%-е растворы соответственно этил-, метил- и винилсиланолятов натрия в этиловом спирте. Производятся также порошкообразные метил- и этилсиланоляты натрия (продукты ГКП-10 и ГКП-11). Они полностью растворимы в воде. При нанесении их растворов на поверхность материала или при пропитке его после высыхания эти продукты создают гидрофобную защиту.

Алюометилсиланоляты натрия – водные растворы метилсиланолятов натрия, содержащие связанный алюминий, – прозрачные опалесцирующие жидкости от светло-желтого до желтого цвета. Их получают растворением металлического алюминия в растворе метилсиланолята натрия. Соотношение кремния и алюминия в продукте указано в его марке; так, раствор алюометилсиланолята натрия с соотношением Si : Al = 3 : 1 обозначается АМСР-3. Эти продукты представляют собой сложные многокомпонентные системы, состав которых зависит от pH, соотношения Si : Al, концентрации и температуры. pH растворов алюометилсиланолятов натрия можно регулировать в широких пределах – от 2 до 13, однако устойчивы эти продукты лишь при низких значениях pH.

Эфиры ортокремниевой кислоты и их производные (табл. 1) – алкокси (арокси) силаны $Si(OR)_4$ и алкил (арил) алкокси (арокси) силаны $R_nSi(OR)_{4-n}$ – обширный класс КОС. Эти соединения широко применяются и как самостоятельные препараты (в том числе и для реставрации), и в качестве исходных веществ для получения кремнийорганических олигомеров и полимеров.

Эфиры ортокремниевой кислоты с алкоксигруппами – это бесцветные подвижные прозрачные жидкости, с феноксигруппами – густые масла, кристаллизующиеся при охлаждении. Все они в отсутствие воды и ее паров являются стойкими веществами, перегоняются без разложения, хорошо растворяются в большинстве органических растворителей, в воде нерастворимы и медленно гидролизуются.

Замещенные эфиры ортокремниевой кислоты представляют собой бесцветные жидкости, перегоняющиеся при атмосферном давлении без разложения и хорошо растворяющиеся в большинстве органических растворителей.

Для эфиров ортокремниевой кислоты и их производных наиболее характерны реакции гидролиза и алкоголиза. Способность к гидролизу и его скорость зависят от строения эфира и условий реакции. Гидролиз облегчается при введении в систему эфир – вода общего растворителя, в частности, этилового или изопропилового спирта. Гидролиз каталитически ускоряется в присутствии минеральных кислот (соляной HCl, ортофосфорной H_3PO_4, азотной HNO_3), уксусной кислоты, сильных

Таблица 1. Физические свойства эфиров ортокремниевой кислоты и их производных

Соединение		Температура кипения, °С	Плотность при 20 °С, г/см³	Показатель преломления при 20 °С
название	формула			
Тетраэтоксисилан	$(C_2H_5O)_4Si$	168,5	0,9335	1,3830
Тетрабутоксисилан	$(C_4H_9O)_4Si$	163 (2,66 кПа, или 20 мм рт. ст.)	0,1953	1,4131
Тетрафеноксисилан	$(C_6H_5O)_4Si$	415–420 ($T_{пл}$ = =47÷48 °С)	–	–
Метилтриэтоксисилан	$CH_3Si(OC_2H_5)_3$	151	0,9380	1,3869
Диметилдиэтоксисилан	$(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$	111–118	0,8900	1,3839
Триметилэтоксисилан	$(CH_3)_3SiOC_2H_5$	75–76	0,7579	1,3741
Этилтриэтоксисилан силан	$C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$	159	0,8963	1,3853
Диэтилдиэтоксисилан	$(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$	155–157	0,8622	1,4022
Триэтилэтоксисилан	$(C_2H_5)_3SiOC_2H_5$	153	0,8414	1,3955
Бутилтриэтоксисилан	$C_4H_9Si(OC_2H_5)_3$	190–194	0,8883	1,4011
Дибутилдиэтоксисилан	$(C_4H_9)_2Si(OC_2H_5)_2$	220	0,8510	1,4190
Фенилтриэтоксисилан	$C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$	233–234	1,0055	–
Дифенилдиэтоксисилан	$(C_6H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$	302–305	1,0329	1,5269

щелочей, аминов, алкоксидов и оксидов металлов переменной валентности. В результате полного гидролиза образуются спирт и кремнегель:

$$Si(OR)_4 + 4H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + 4ROH.$$

При недостатке воды реакция идет через образование поликремниевых эфиров, которые далее продолжают гидролизоваться с образованием твердой поликремниевой кислоты.

Наиболее ценное свойство ТЭС – низкая вязкость (ниже вязкости воды), что определяет его хорошую проникающую способность в пористые материалы. ТЭС, как и обычные органические эфиры, является хорошим растворителем для многих полимерных консервантов (например, ПБМА) и практически для всех кремнийорганических олигомеров и полимеров. Достаточно высокая реакционная способность ТЭС приводит к тому, что, в отличие от обычных растворителей, он способен взаимодействовать с материалом, в который введен, с образованием кремнегеля. Так как ТЭС после гидролиза и полимеризации имеет значительно

меньший объем, чем объем раствора, продукты гидролиза и полимеризации не закупоривают полностью поры материала и мало препятствуют движению воды.

Большое распространение получили частично полимеризованные продукты неполного гидролиза ТЭС, названные *этилсиликатами* 40 и 32. Эти продукты, получаемые добавлением к ТЭС 95%-го этилового спирта, содержат 40 или 32% кремнегеля (к массе продукта). Свойства этилсиликатов заметно отличаются от свойств исходного ТЭС. В частности, этилсиликаты имеют вязкость несколько выше, чем ТЭС, и окрашены в желтый цвет. Проникая в реставрируемый материал, этилсиликаты в большей степени, чем ТЭС, закрывают поры. Так же, как и ТЭС, этилсиликаты могут служить растворителями для многих кремнийорганических олигомеров и полимеров.

Алкил (арил) алкоксисиланы при гидролизе и конденсации образуют алкил (арил) силантриолы $RSi(OH)_3$, диалкилсиландиолы $R_2Si(OH)_2$, триалкилсиланолы R_3SiOH, способные к реакциям поликонденсации, в результате которых образуются полисилоксаны циклического или линейного строения. Алкил (арил) алкоксисиланы в реставрации широко применяются для гидрофобизации камня, создания горизонтальной гидрофобной защиты в зданиях и сооружениях. Товарные продукты выпускаются в виде растворов в ароматических растворителях (толуол, ксилол) или в этилцеллозольве.

Наиболее распространенными соединениями этой группы являются метилтриэтоксисилан (МТЭС), этилтриэтоксисилан (ЭТЭС) и метилтриметоксисилан (МТМС). Благодаря высокой подвижности низкомолекулярных растворов этих соединений они глубоко проникают в поры каменных материалов и обеспечивают водозащиту в результате как гидрофобизации поверхностей, так и кольматации пор.

Широкое применение в реставрационной практике получила большая группа кремнийорганических полимеров, основная цепь которых построена из атомов кремния и кислорода Si—O—Si и которые содержат ОН-группы у атомов кремния — *полиорганосилоксанолы*. Такие полимеры при отверждении образуют пространственную структуру в результате возникновения при дальнейшей конденсации новых связей Si—O—Si.

Полиорганосилоксанолы — это твердые или вязкие, бесцветные или слабо окрашенные, лишенные запаха вещества, растворимые в органических растворителях и применяемые для изготовления лаков. К их числу относится, например, смола Ф-9, которая представляет собой полимерный продукт согидролиза смеси фенилэтоксисилана с фенилтриэтоксисиланом, содержащий бутоксигруппы, способные к гидролизу, и гидроксильные группы.

Гидрофобизирующие препараты на основе полиорганосилоксанолов выпускаются промышленностью в виде растворов в органических растворителях. Так, смола Ф-9 производится в виде темноокрашенного раствора в толуоле (содержание полимера не менее 60%). Она хорошо растворяется в бензоле, ксилоле, толуоле, скипидаре, нитробензоле, хлорированных углеводородах; в воде нерастворима, но ее толуольные рас

творы способны образовывать устойчивые эмульсии. При испарении растворителя полиорганосилоксанолы быстро отверждаются, вследствие поликонденсации переходя в неплавкое и нерастворимое состояние. Водоотталкивающие покрытия на материалах, обработанных полиорганосилоксанолами, отличаются высокой устойчивостью к внешним воздействиям.

Алкил (арил) гидридсиланы – соединения общей формулы $R_nH_{3-n}Si$ (где R – органический радикал; $n=1\div3$), – благодаря содержанию Si–H-связей обладают высокой реакционной способностью, которая зависит от числа и строения алкильных или арильных радикалов у атома кремния. Алкил (арил) гидридсиланы реагируют с водой, спиртами, кислотами, кетонами, альдегидами, аминами, гидроксидами, хлоридами металлов и т. д.

Полиорганогидридсилоксаны – кремнийорганические полимеры, содержащие наряду со связями Si–O–Si основной цепи активные Si–H-связи, – находят широкое применение в качестве гидрофобизаторов и антиадгезивов. В технике применяют полиметил- и полиэтилгидридсилоксаны, являющиеся смесями полимергомологов. Из выпускаемых отечественной промышленностью полиэтилгидридсилоксановых жидкостей наиболее распространена жидкость гидрофобизирующая 136-41, или ГКЖ-94 (табл. 2). Ее состав описывается формулой $[C_2H_5SiHO]_n$ (где $n=10\div15$), содержание активного водорода 1,3–1,45 %. ГКЖ-94 – это вязкая бесцветная маслянистая жидкость, легкорастворимая в большинстве органических растворителей, но нерастворимая в воде. С водой ГКЖ-94 дают устойчивые эмульсии с содержанием сухого остатка от 50 % до долей процента. Полиалкилгидридсилоксаны при нагревании, долгом хранении, попадании в них даже следов щелочей или кислот желатинируются.

Полиорганосилоксаны – кремнийорганические полимеры, основная цепь которых имеет строение Si–O–Si, – можно условно разделить на кремнийорганические жидкости, каучуки и лаковые смолы.

Полиорганосилоксановые жидкости (табл. 3) представляют собой олигомеры общей формулы $[-R_2SiO-]_n$. Промышленностью выпускаются полиметил-, полиэтил-, полиметилфенилсилоксановые (ПМС, ПЭС, ПМФС) жидкости линейной, линейно-разветвленной и циклической структуры. Эти олигомеры не содержат функциональных групп, поэтому на поверхности различных материалов они удерживаются лишь благода-

Таблица 2. Характеристика полиорганогидридсилоксановых жидкостей

Показатели	ГКЖ-94	ГКЖ-94М	ЭДЭ-31	ГКЖ-1
Плотность при 20 °С, г/см³	0,99–1,00	0,99–1,00	0,98–1,00	0,98–1,00
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм²/с	45–200	5–100	200	60–300
Содержание активного водорода, %	1,30–1,42	1,50–1,80	0,80	0,50–0,75
pH водной вытяжки, не менее	6	6	6	5

Таблица 3. Характеристика полиметилсилоксановых жидкостей

Показатели	ПМС-5	ПМС-20	ПМС-400	ПМС-1 000	ПЭС-5
Степень полимеризации	4–5	13–15	135–140	245–250	18
Плотность при 20 °С, г/см^3	0,94	0,96	0,98	0,99	1,00
Кинематическая вязкость, мм^2 /с					
при –60 °С	–	–	–	–	23 400
–50 °С	30	172	2 884	8 500	–
20 °С	4,5–5,5	18–22	380–420	950–1050	250
50 °С	2–2,5	14	208	750	–
60 °С	–	–	–	–	87
Температура кипения при 130–400 Па, °С	170	250	>300	>300	250
Температура застывания, °С	–68	–66	–62	–60	–96

ря физической адсорбции. Кремнийорганические жидкости используют в основном в качестве пластификаторов и смазочных средств. В реставрационной практике они пока не нашли достаточно широкого применения. Их можно, например, рекомендовать к использованию в композиции с полиэтиленовыми восками для реставрации кожи.

Многие КОС характеризуются незначительной адгезией, и это их свойство успешно используется в реставрационной практике. Так, силоксановые каучуки служат для удаления с поверхности различных материалов нестойких загрязнений. Низкая адгезия позволяет очищать от пыли сложнопрофилированные рельефы, а поскольку каучуки не содержат растворителей пластификаторов, поверхность, освобождаясь от пыли, не загрязняется низкомолекулярными продуктами.

Силоксановые каучуки нашли применение для снятия форм с оригиналов из различных материалов (металл, гипс, дерево, фарфор и т. д.). В отличие от формопласта и клеевых форм, формы из силоксановых резин практически не дают усадки (0,1–0,5 %), обладают эластичностью, достаточной для получения отливок (копий) со значительным поднутрением. В таких формах можно получать отливки из гипса и других отливочных составов, а в формах из модифицированных и наполненных силоксановых резин – аутентичные серии копий из алюмоцинковых сплавов и единичные отливки из бронзы.

Силоксановые каучуки могут служить материалом для восполнения утрат в экспонатах из дерева и камня. В этом случае заливочный материал образует „съемный протез", который может быть удален без нарушения целостности авторского материала.

Растворы полиорганосилоксанов в растворителях – кремнийорганические лаки – находят широкое применение. Обработка этими лаками придает различным материалам (древесина, бумага, ткани) высокую гидрофобность и, благодаря термостойкости лаковых пленок, термостабильность. Материалы, пропитанные кремнийорганическими лаками или покрытые лаковой пленкой, могут длительно выдерживать жесткие

условия эксплуатации: большие перепады температур, высокую влажность, переменные механические нагрузки.

В реставрационной практике используются выпускаемые промышленностью метилфенилсилоксановые олигомеры лак КО-921, смолы (К-9, К-47, К-42) и метилсилоксановые олигомеры (МКС-1, К-101). Олигомер К-101 отличается высоким содержанием SiO_2 (85–90% по массе).

Смола К-9 представляет собой прозрачную стекловидную массу от бесцветной до слегка желтоватого цвета; в тонких пленках – хрупкая. Хорошо растворима в хлорированных (хлороформе, четыреххлористом углероде) и ароматических (толуол, ксилол) углеводородах, кетонах и эфирах (ацетон, метилэтилкетон, этилацетат, ацетоуксусный эфир и др.), спиртах (этиловый, изопропиловый); ограниченно растворима в скипидаре, пинене.

Для окрашивания фасадов исторических зданий широко используются органосиликатные материалы – композиции из лака КО-921, пигментов и наполнителей.

1.3.3. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИОРГАНОСИЛАЗАНОВ

Полиорганосилоксаны и материалы на их основе не всегда полностью удовлетворяют запросы реставраторов главным образом из-за недостаточной механической прочности полимеров, плохой адгезии к ряду материалов, необходимости введения инициаторов отверждения для достижения нерастворимости. Этих недостатков не имеют КОС, содержащие связи кремний – азот – полиорганосилазаны.

Полиорганосилазаны представляют собой сополимеры общей формулы

$$\left\{(-R_2SiNH-)_k[-R'Si(NH)_{1,5}-]_n\right\}_m,$$

где $k=1\div4$; $n=1\div4$; $m=4\div10$.

Эти соединения обладают высокой реакционной способностью и при взаимодействии с водой, присутствующей в воздухе, частично или полностью превращаются в полиорганосилоксаны, проходя через стадию радикалов, что придает образующимся полимерам высокую механическую прочность, хорошую адгезию и нерастворимость в большинстве органических растворителей.

Если в полиорганосилоксанах силоксановая связь Si–O–Si расщепляется водой только при высокой температуре, то в полиорганосилазанах связь Si–NH–Si неустойчива к действию воды, поэтому они гидролизуются при комнатной температуре с выделением аммиака (или амина). Гидролиз полиорганосилазанов приводит к образованию органосилоксанов и органосиланолов. На скорость гидролиза влияет начальная кислотность среды, в которой он происходит. Наиболее быстро связь Si–NH–Si гидролизуется в кислой среде. Полиорганосилазаны при выдержке в 0,1 н. соляной кислоте уже через 30 мин практически полностью превращаются в полиорганосилоксаны. Гидролиз в нейтральной и

щелочной средах происходит медленнее, однако и в этом случае полиорганосилазаны через 24–48 ч на 80–90% превращаются в соответствующие полиорганосилоксаны.

Гидролиз полиорганосилазанов при использовании их для структурного укрепления частично разрушенных материалов (древесина, гипс, мрамор, керамика) протекает с еще меньшей скоростью, так как поступление влаги в глубь капиллярно-поровой системы материала затруднено вследствие гидрофобного эффекта, на гидролиз расходуется структурно связанная вода. При совмещении полиорганосилазанов с линейными и разветвленными полиорганосилоксанами, содержащими некоторое количество ОН-групп, происходит их отщепление с образованием трехмерной структуры.

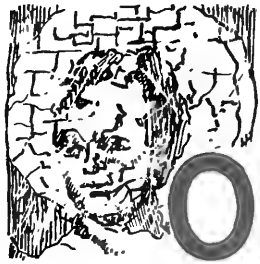
Полиорганосилазаны находят широкое применение в реставрации благодаря легкой гидролизуемости и высокой химической активности связи Si–NH–Si, что является причиной образования прочных пленок с высокой адгезией.

При нанесении растворов полиорганосилазанов на различные подложки образуются твердые стекловидные пленки.

Полиорганосилазаны используют в качестве отвердителей кремнийорганических и карбоцепных полимеров. Полиметилсилазаны (МСН-7) и полиметилфенилсилазаны (МФСН-В) находят как самостоятельное применение для получения защитных упрочняющих пленок на стекле, металлах и других материалах, так и в сочетании с полиорганосилоксановыми лаками. Растворы полиорганосилазанов имеют незначительную вязкость (10–15 %-е растворы в ксилоле или толуоле мало отличаются по вязкости от растворителей), поэтому широко применяются в качестве пропитывающих составов.

Выпускаемые промышленностью полиорганосилазаны (К 15/3, МСН-7, ГКЖ-8М и др.) используют при реставрации фресковой живописи, лессовой штукатурки, мраморной скульптуры, керамических изделий.

Разработаны методики реставрации и воссоздания изделий из фарфора, мрамора, керамики, стекла, гипса с использованием полиорганосилазанов с полиорганосилоксанами.



1.4. ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ РЕСТАВРАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Одно из основных правил реставрации – минимальное вмешательство в жизнь памятника – настоятельно требует применения реставрационных материалов, способных длительно противостоять процессу старения. Многие природные материалы – пигменты, плен-

кообразователи, применявшиеся в древнерусской живописи, прошли проверку времени, обеспечили длительную сохранность живописи.

Обычно рассматривается долговечность полимерного материала, достаточная для времени эксплуатации данного предмета. Это время измеряется годами, в лучшем случае десятилетиями. Например, противокоррозионное атмосферостойкое покрытие газо- и нефтепроводов необходимо рассчитывать на срок их службы — 25 лет. Предметы домашнего обихода, с учетом изменяющихся стилей и моды — на 5—10 лет. Использование для этих объектов более долговечных полимеров экономически не оправданно.

Некоторые природные полимеры при оптимальных условиях эксплуатации имеют достаточно большую долговечность. Так, столетиями сохраняются в произведениях искусства осетровый клей, камеди, темперные краски на различной основе, изделия и краски на основе воска.

Синтетические полимеры характеризуются значительно более ограниченным сроком службы, чем вещества, входящие изначально в состав материалов произведений искусства. Для многих полимеров в литературе приводятся несопоставимые данные по старению, так как обычно исследуют конкретное соединение в определенных, избранных для данной работы условиях искусственного старения. Механизмы старения полимерных материалов сложны и зависят от взаимовлияния многих факторов. Процессы старения усложняются релаксационными процессами и неопределенной рекомбинацией продуктов деструкции полимеров. Все многообразие этих факторов практически не может быть учтено при искусственном старении материалов. Отчасти поэтому обычно трудно сопоставлять результаты искусственного старения полимеров по различным работам. Следует предостеречь от прямого переноса данных, полученных при искусственном старении полимера, на реальные условия эксплуатации. В то же время натурные испытания не всегда можно провести вследствие их длительности.

Изменение эксплуатационных характеристик полимера в процессе старения (естественного или искусственного) обычно фиксируют по снижению различных физико-механических показателей: прочности при разрыве и изгибе, эластичности, твердости, прозрачности, изменению структуры и химической природы по данным ИКС, ЯМР и т. д. При постановке конкретной задачи можно ограничиться одним обобщающим показателем: оптическими свойствами (прозрачность, отражательная способность) или характеристикой поверхности (смачиваемость, меление).

Показателем старения пленок полимерных материалов может также служить их гидрофобность. Проведены сравнительные испытания больш й группы применяемых в реставрации полимерных материалов и некоторых композиций традиционных полимеров с кремнийорганическими соединениями (табл. 4). Образцы — стеклянные пластинки с нанесенными покрытиями различных полимерных материалов — были подвергнуты ускоренному старению при облучении УФ-светом ртутно-кварцевой лампы в течение 100 и 200 ч при температуре облучаемой поверхности 40 °С. Гидрофобность определяли по краевым углам смачивания θ.

Таблица 4. Результаты старения природных и синтетических полимерных реставрационных материалов при воздействии УФ-света

Материал	Краевой угол смачивания			Коэффициент изменения	
	исходный θ_1°	после 100 ч старения θ_2°	после 200 ч старения θ_3°	$\theta_2^\circ/\theta_1^\circ$	$\theta_3^\circ/\theta_1^\circ$
Осетровый клей	70	52	–	0,74	–
Мездровый клей	79	50	–	0,63	–
Яичный желток	78	58	–	0,74	–
Сополимер винилацетата с этиленом					
СВЭД	60	19	–	0,31	–
ВА-2ЭГА	60	22	–	0,36	–
Сополимер этилена с ПВС					
СЭВС	49	15	–	0,30	–
ПВС	56	8	–	0,14	–
ПВА	49	18	–	0,36	–
ПБМА	84	50	20	0,59	0,23
ПБМА + К-9 (50 + 50)	96	90	86	0,94	0,89
ПБМА + КО-921 (99 + 1)	94	92	90	0,98	0,96
ПБМА + КО-921 (90 + 10)	98	96	94	0,98	0,96
БМК-5*	77	26	16	0,33	0,21
БМК-5* + К-9 (80 + 20)	96	92	69	0,96	0,72
БМК-5* + К-9 (50 + 50)	98	94	86	0,96	0,88
БМК-5* + К-9 (20 + 80)	98	96	92	0,98	0,94
АБЦ	69	14	–	0,20	–
АБЦ + К-9 (50 + 50)	96	77	70	0,94	0,80
АБЦ + К-9 (80 + 20)	90	86	68	0,95	0,75
Эпоксидная смола ЭД-6	90	42	30	0,46	0,33
ЭД-6 + КО-921 (99 + 1)	92	86	80	0,93	0,86
Фторопласт Ф-4Н	92	90	89	0,98	0,97
Состав КБФ	92	90	90	0,99	0,98
К-9	98	96	94	0,98	0,96
КО-921	98	97	96	0,99	0,98
МСН-7	98	98	96	1,00	0,98

* БМК-5 – сополимер бутилметакрилата с метакриловой кислотой.

По данным табл. 4 можно сделать вывод о достаточной стойкости к световому старению осетрового клея и яичного желтка, несколько меньшей стойкости мездрового клея и довольно низкой стойкости таких распространенных реставрационных материалов, как СВЭД, ВА-2ЭГА, СЭВС, ПВС, ПВА, АБЦ, БМК-5, эпоксидная смола ЭД-6. Несколько большей стойкостью обладает ПБМА, но пленки из ПБМА через 200 ч воздействия УФ-света практически теряют защитные характеристики.

Известна высокая стойкость к внешним воздействиям покрытий их фторопластов и кремнийорганических материалов. Так, пленки из фторопласта Ф-4Н, кремнийорганических соединений КО-921, МСН-7, К-9 под действием УФ-излучения практически остаются неизменными.

Введение в полимерный материал даже небольших количеств КОС (1–5%) повышает их стойкость к старению; особенно эффективно защитное действие полимерных пленок, содержащих 10–20% КОС.

На основе полученных данных были созданы защитные композиционные лаки для живописи. Так, композиция, состоящая из акрилового полимера БМК-5 и кремнийорганической смолы в смесевом растворителе (пинен – ксилол) по своим оптическим характеристикам не уступает лакам из природных смол, но значительно превосходит по светостойкости, стойкости к действию кислот и щелочей, обратимости.

Подобными же свойствами обладают некоторые композиции на основе сополимеров метакриловой кислоты и ее эфиров с фторопластами и КОС (составы КБФ: 10–30% смолы К-9, 60–80% сополимера БМК-5, 2–10% фторопласта Ф-42-12).

Как правило, добавление КОС к карбоцепным полимерам приводит к замедлению их старения и улучшает физико-механические характеристики образующихся покрытий.

1.5. ОРГАНИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ

Среди множества органических растворителей, выпускаемых отечественной промышленностью, лишь некоторые нашли применение в реставрации художественных ценностей. Растворители применяют для а) снятия загрязнений и наслоений с экспонатов из различных материалов; б) приготовления лаков для нанесения на поверхность; в) получения клеев; г) приготовления растворов для пропитки пористых систем.

Вопрос о применении растворителей в реставрации является сложным. В течение многих лет реставраторы руководствовались эмпирическим подходом к их выбору. Этот подход в значительной степени сохраняется и в настоящее время.

Растворители необходимо выбирать по растворяющей способности к веществам, которые необходимо перевести в раствор, относительной скорости испарения, токсичности и пожароопасности. Кроме того, они должны быть химически инертными. Для определения растворяющей способности растворителей можно пользоваться практическим принципом „подобное растворяется в подобном".

Для установления продолжительности пребывания растворителей на экспонате, т.е. времени испарения их из пленок, необходимо знать их *относительную скорость испарения*. Для определения этого показате-

ля существует несколько методов. Наиболее простым является сравнение времени испарения диэтилового эфира — самого легколетучего соединения — с временем испарения растворителя. Обычно берут 0,5 мл диэтилового эфира, наносят на фильтровальную бумагу, фиксируют время его испарения и сравнивают с временем испарения растворителя. Этот показатель дает возможность выбрать наиболее оптимальный вариант воздействия растворителя на материал реставрируемого объекта.

Токсичность растворителей характеризуется *предельно допустимой концентрацией* (ПДК) их в рабочей зоне производственных помещений при кратковременном воздействии на работающего.

Пожароопасность растворителей определяют по *температуре вспышки* — наименьшей температуре, при которой пары на поверхности вещества вспыхивают от источника зажигания.

В реставрации масляной и темперной живописи для снятия старых записей, лака, олифы применяют ряд растворителей. Среди них: метилцеллозольв и диметилформамид — токсичные растворители, а также менее токсичные соединения — скипидар, уайт-спирит. На некоторых стадиях консервации и реставрации используют этиловый спирт. Степень воздействия растворителей на произведение определяют реставраторы.

С каменной скульптуры при обработке растворителями удаляют поверхностные загрязнения, различные наслоения и пятна (табл. 5). При послойном снятии загрязнений с каменной скульптуры применяют пленкообразующие растворы полимеров в органических растворителях, преимущественно в этиловом спирте. Происходит размягчение загрязнений и сорбция их образующейся пленкой, которая легко снимается с экспонатов. Растворы в качестве антиадгезива и пластификатора полимеров содержат глицерин, этиленгликоль, полиэтиленоксиды.

Для снятия лаковых пленок с произведений из дерева и удаления с них пятен используют различные растворители, чаще всего этиловый спирт, скипидар, уайт-спирит. С целью консервации на экспонаты из раз-

Таблица 5. Растворители для удаления загрязнений

Удаляемые загрязнения	Растворители
Жиры, масла	Этиловый спирт, изопропиловый спирт, предельные углеводороды, хлорированные углеводороды
Олифа	Смесь этилового спирта и скипидара, метилцеллозольв
Лаки, природные смолы, полимеры	Ацетон, метилэтилкетон, этиловый спирт, толуол, ксилол
Воски	Скипидар, бензин, уайт-спирит, хлороформ
Воскоканифольные мастики	Смесь этилового спирта с ацетоном, метилцеллозольв
Парафин	Толуол, ксилол
Стеарин	Уайт-спирит, бензин
Масляная краска	Диметилацетамид, диметилсульфоксид
Казеиново-масляная темпера	Метилцеллозольв
Поливинилацетатная темпера	Этиловый спирт, ацетон, этилацетат

личных материалов наносят лаковую пленку. Лаки приготовляют из полимеров, наиболее широко применяемых в реставрации, – полибутилметакрилата (ПБМА), поливинилбутираля (ПВБ). Лаковые пленки этих полимеров предохраняют произведения от разрушений. Растворителями являются ацетон, метилэтилкетон, этиловый спирт, этилацетат, бутилацетат.

При получении растворов полимеров следует уделять особое внимание выбору растворителей, в наибольшей степени соответствующих данному высокомолекулярному соединению. Для полимеров существуют „хорошие" и „плохие" растворители. *„Хороший" растворитель* образует с полимером гомогенную систему в необходимом интервале концентраций. *„Плохой" растворитель* образует истинный раствор только в определенной области концентраций, за пределами этой области происходит расслоение системы на две фазы. Растворители с высокой растворяющей способностью по отношению ко многим полимерам называются *активными.*

Полимерные растворы могут быть разбавлены растворителем, который не растворяет данный полимер. Такие растворители называют *разбавителями*. Они способствуют растворению полимера и снижают вязкость растворов. Эффективность разбавителя оценивается *числом разбавления* – количеством разбавителя, которое можно добавить в раствор до осаждения высокомолекулярного соединения. Если при растворении полимера в растворителе образуются вязкие растворы, обладающие липкостью, то такие растворы можно использовать как клеи. В процессе реставрации экспонатов из различных материалов находят применение растворы в ацетоне ПБМА или ПВБ. Оба эти полимера безопасны для экспонатов и дают прочные склейки.

Для укрепления пористых материалов известняка, деструктированного мрамора, сырцовых сооружений, известковой лессовой штукатурки, дерева) применяют растворы акриловых и кремнийорганических полимеров в толуоле, ксилоле и смесях этих растворителей со спиртами.

Работа с растворами полимеров ввиду пожароопасности и токсичности многих растворителей в закрытых помещениях требует строгого соблюдения правил техники безопасности.

Смеси растворителей. Для реставрации в последние десятилетия часто применяют такие синтетические полимеры (например, эпоксидные и ненасыщенные полиэфирные смолы), которые при отверждении приобретают трехмерную структуру („сшиваются") и становятся нерастворимыми. Удаление реставрируемых объектов таких „сшитых" материалов представляет значительные трудности; приходится вызывать их максимальное набухание под действием растворителей и удалять механическим путем. Столь же сложным процессом является удаление с картин старых масляных наслоений, которые со временем потеряли растворимость.

Индивидуальные растворители для данной цели, как правило, непригодны, поэтому приходится пользоваться смесями растворителей. Кроме смесей, составляемых для реставрационных процессов химика-

ми и реставраторами, иногда применяют готовые (выпускаемые промышленностью) многокомпонентные смесевые растворители и смывки (табл. 6), рекомендуемые в лакокрасочной промышленности для снятия трудноудаляемых покрытий. В состав таких смесей входят активные растворители, многие из которых обладают значительной токсичностью и требуют для работы специальных условий. Чаще всего применяют растворители 646 и 647; к последнему для повышения эффективности можно добавлять диметилформамид.

Смеси растворителей нашли широкое применение при реставрации живописи, выполненной темперными красками (РТ – растворители для темперы). С нее удаляют масляные и темперные записи, а также пленки олифы и масляного лака. В настоящее время используют несколько составов, содержащих растворители разных классов и обладающих разной растворяющей способностью по отношению к веществам, которые можно частично или полностью удалить. Каждая операция по расчистке темперной живописи требует от реставраторов индивидуального подхода – предварительного осторожного испытания состава на „неответственных" участках произведения. Для снижения прочности нерастворимой пленки олифы в результате ее набухания применяют наложение на живописную поверхность компрессов, смоченных растворителями. Если при действии компресса пленка через несколько минут размягчается приблизительно на половину толщины, то растворитель считают пригодным. Если пленка олифы не содержит добавки смол, то для ее удаления применяют смеси ацетон – этиловый спирт (1 : 1 или 1 : 2 по объему) или пинен – этиловый спирт (1 : 1 или 1 : 2 по объему). Аналогичное действие оказывает обработка пленки олифы смесями ацетон – тетралин (1 : 1) и ацетон – метилцеллозольв (1 : 1). Эти составы удаляют только легко размягчающиеся пленки. Для удаления пленок, которые инертны по отношению к этим растворителям, применяют более сильнодействующие смеси: амилацетат – формальгликоль – тетралин – ацетон – толуол (1 : 1 : 1 : 1 : 1 по объему) или ацетон – этилцеллозольв – этиловый спирт (1 : 3 : 1 по объему).

Таблица 6. Смеси растворителей для трудноудаляемых полимерных покрытий

Название	Состав		Назначение
	компоненты	массовая доля, %	
	Смывки		
СД	1,3-Диоксолан	50	Удаление покрытий на основе полимеризованного масла, фенолоформальдегидных и виниловых полимеров
	Бензол	30	
	Этиловый спирт	10	
	Ацетон	10	
АФТ-1	1,3-Диоксолан	47,5	То же
	Толуол	28	
	Ацетон	19,0	
	Коллоксилин	5,0	
	Парафин	0,5	

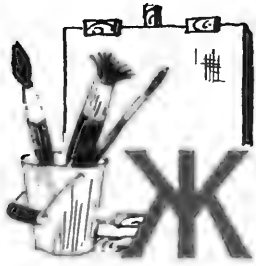
Название	Состав		Назначение
	компоненты	массовая доля, %	
СП-6	Метиленхлорид	70,56	Удаление масляных, алкидных, винилхлоридных, полиакрилатных, меламиноформальдегидных, эпоксидных покрытий
	Смола ПСХ-с	11,24	
	Диоксолан-1,3	9,21	
	Ксилол	5,62	
	Уксусная кислота	2,25	
	Парафин	1,12	
СП-7	Метиленхлорид	75,8	То же
	Этиловый спирт	8,4	
	Аммиак (25%-й водный раствор)	6,2	
	Метилцеллюлоза	4	
	Диэтиленгликоль	2,5	
	Эмульгатор ОП-7	1,5	
	Жирные кислоты льняного масла	1	
	Парафин	0,6	
АС-1	Метиленхлорид	85,5	”
	Этиловый спирт	9,5	
	Уксусная кислота	0,9	
	Эмульгатор ОП-7	1,7	
	Ингибитор коррозии	2,4	
	Растворители для темперы		
РТ-1	Ацетон или метилэтилкетон	50	Удаление мягких лаковых и непрочных олифных пленок, масляной записи
	Амилацетат	25	
	Пропиловый спирт	25	
РТ-2	Формальгликоль	48	Один из наиболее универсальных составов. Активно действует на линоксиновые пленки, старые темперные записи, которые лежат на первичных защитных пленках. При увеличении содержания этилового спирта и ацетона активность состава повышается
	Толуол	27	
	Ацетон	20	
	Этиловый спирт	5	
РТ-3	Диоксан	25	РТ-3 несколько более активная смесь, чем РТ-1, но наличие диоксана увеличивает ее токсичность
	Ксилол	20	
	Пропиловый спирт	20	
	Ацетон или метилэтилкетон	15	
	Амилацетат	10	
	Этиловый спирт	10	
РТ-4	Формальгликоль	50	Удаление лаковых пленок и темперных записей
	Ацетон	45	
	Этиловый спирт	5	
РТ-5	Ацетон	45	Состав очень активен по отношению к старым олифным пленкам и другим трудноудаляемым покрытиям
	Формальгликоль	20	
	Изоамиловый спирт	20	
	Уксусный ангидрид	10	
	Этиловый спирт	5	

Продолжение

Название	Состав		Назначение
	компоненты	массовая доля, %	
Смесевые растворители			
Растворитель 646	Толуол	50	Удаление покрытий на основе нитратцеллюлозных, эпоксидных, кремнийорганических пленкообразователей
	Бутиловый спирт	15	
	Этиловый спирт	10	
	Бутилацетат (или амилацетат)	10	
	Этилцеллозольв	8	
	Ацетон	7	
Растворитель 647	Толуол	41,3	Удаление нитратцеллюлозных покрытий
	Бутилацетат	29,8	
	Этилацетат	21,2	
	Бутиловый спирт	7,7	
Растворитель 648	Бутилацетат	50	Удаление нитратцеллюлозных полиакрилатных, бутилметакрилатных, эпоксидных покрытий
	Бутиловый спирт	20	
	Толуол	20	
	Этиловый спирт	10	
Растворитель 649	Ксилол	50	Удаление нитратцеллюлозных и глифталевых покрытий
	Этилцеллозольв	30	
	Изобутиловый спирт	20	
Растворитель Р-4	Толуол	62	Удаление полиакрилатных и перхлорвиниловых покрытий
	Ацетон	26	
	Бутилацетат	12	
Растворитель Р-40	Толуол	50	Удаление эпоксидных покрытий
	Этилцеллозольв	30	
	Ацетон	20	

Глава 2

ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В РЕСТАВРАЦИИ ЖИВОПИСИ



2.1. МАСЛЯНАЯ ЖИВОПИСЬ НА ХОЛСТЕ

Живопись маслом на холсте является одним из важнейших объектов реставрации. Сложность структуры, сочетание слоев разнородных материалов, различное отношение каждого из компонентов живописного произведения к изменениям температурно-влажностного режима, неоднозначность изменений в материалах живописи при старении – все это ставит перед реставратором сложные практические задачи. Необходимо проводить исследования произведения как материаловедческие (химические анализы защитных лаковых покрытий, связующих, пигментов, наполнителей, холста), так и технико-технологические (рентгенографические, в УФ- и ИК-свете). Важное значение при этом имеют биологические аспекты, так как разрушения грунта, холста могут быть устранены реставрационным вмешательством, но не уничтоженные биоразрушители будут продолжать развиваться. Поэтому первым этапом реставрации живописи является исследование произведения с целью выявления причин нарушения его целостности и путей их устранения.

2.1.1. ТРАДИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ЖИВОПИСИ НА ХОЛСТЕ

Живопись, как правило, является достаточно сложной конструкцией, существующей при постоянном взаимодействии основы, грунта, красочного слоя и защитных покровных слоев.

В масляной и темперной живописи с древнейших времен в качестве основы использовали доски. Для увеличения прочности основы и улучшения сцепления грунта с основой предварительно проклеенную доску в средние века покрывали кожей или пергаментом, позднее – проклеенной тканью. Потом ткань начали применять как самостоятельную основу живописи. Использовали, как правило, льняные, реже пеньковые (из волокон конопли) холсты, в отдельных случаях – шелк, джут. Особенности нитей и их плетения могут служить ориентиром при определении места и времени изготовления ткани.

Грунт – обязательный компонент живописного произведения – обеспечивает прочное сцепление красочного слоя с основой, амортизирует неравномерность сжатия или расширения холста и красочных слоев при изменении температурно-влажностного режима. В масляной живописи грунт поглощает избытки связующего из красочного слоя. Применение цветного грунта определяет колорит живописи.

В структурном отношении *грунт* в станковой живописи представляет собой слоистую систему, состоящую из трех или четырех слоев:

изолирующий слой клея, собственно грунт, часто вторая проклейка и имприматура.

Первый слой – слой клея, непосредственно наносимого на основу, следует рассматривать как грунт, так как в ряде случаев прямо по проклейке писалась картина.

В качестве грунта долгое время использовали клеевые составы на основе животного (мездровый, рыбий) клея и мела или гипса. Гипс применяли обычно в виде безводного сульфата кальция. Встречаются достаточно сложные грунты, например: затертая на ореховом масле смесь муки и порошка сухих свинцовых белил; мучной клейстер с добавлением оливкового масла и меда, а также пигментов и наполнителей. В клеевые грунты наряду с мелом и гипсом добавляют золу, технический углерод (сажу), смесь каолина с крахмалом. Цветные грунты получают с использованием природных (земли) и синтетических хроматических пигментов.

Для придания загрунтованным холстам большей эластичности в клей добавляют высыхающие масла, сахар, мед, воск и другие пластификаторы.

Связующим в грунтах служат казеиновый клей или клее-масляные эмульсии.

Красочный слой в масляной живописи – это нанесенные в определенной последовательности слои красок, состоящие из связующего и пигментов. Пигментами могут служить природные земли, глины, растертые в тонкий порошок минералы и цветные камни, а также некоторые красящие вещества растительного происхождения (индиго, марена и др.). Уже достаточно давно в практику живописи были введены синтетические неорганические и органические пигменты, ассортимент которых в настоящее время очень широк.

Из пленкообразователей высыхающие растительные масла для живописных работ древние мастера применяли редко, их стали широко использовать в раннем средневековье, когда был найден способ очистки масла от примесей варкой сырого масла с известью. Первоначально применяли льняное, ореховое и конопляное масла, затем в практику живописи вошли маковое масло, некоторые эфирные масла (например, лавандовое). Позднее к маслам стали добавлять природные смолы (например, копайский бальзам) и воск.

Для защиты живописи от неблагоприятного воздействия внешней среды (пыль, вода) законченное произведение покрывали слоем лака или воска. Чаще всего использовали масляные лаки – природные смолы, растворенные в высыхающем масле или сплавленные с ним. От свойств масел и смол зависят физико-механические свойства лаковых пленок. Масла обеспечивают пленкам эластичность, смолы – оптические и механические характеристики. Природные смолы делятся на две группы: твердые (с высокой температурой плавления), например, янтарь, копал, и мягкие (легкоплавкие), например, мастикс, даммара. Твердые смолы дают с маслом твердые, прочные, достаточно эластичные и хорошо сохраняющие блеск, но темные пленки. Мягкие смолы образуют светлые, но менее стойкие и менее прочные пленки.

2.1.2. СОВРЕМЕННЫЕ ЗАЩИТНЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ЛАКИ

Для защиты живописи от неблагоприятного воздействия внешней среды (влажность, пыль, копоть) произведения станковой живописи, как правило, всегда покрывали слоем лака или воска.

Защитные лаки на основе природных смол и масел достаточно быстро стареют – закрепляются, темнеют, мутнеют. Кроме того, эти лаки не обеспечивают защиту живописи от актов вандализма и аварийных ситуаций: при кратковременном воздействии огня и в случаях, когда на поверхности картин или в воздухе помещений, где они хранятся, могут оказаться кислоты, щелочи, органические растворители.

Лаки на основе синтетических полимерных веществ (акриловые, акрил-фисташковые, на основе олигоциклогексанона, синтетических восков и каучуков) в этом отношении более надежны. Так, хорошие защитные качества имеют лаки на основе композиций алкидной смолы, в состав которой входят полувысыхающие соевое и подсолнечное масла, пентаэритрит и фталевый ангидрид, с олигофенилэтоксисилоксанами (ФЭС-60, ФЭС-66, ФЭС-80). Такие композиции растворимы в малотоксичных растворителях – пинене, уайт-спирите, ацетоне. Содержащиеся в олигофенилэтоксисилоксанах этоксигруппы при взаимодействии с водой воздуха и активными группами других компонентов лака отщепляются с выделением спирта, что приводит к увеличению пористости и сшиванию полимера, который становится нерастворимым.

На основе КОС и сополимера метакриловой кислоты с бутилметакрилатом (сополимер БМК-5) предложен защитный лак для живописи, дающий после высыхания пленку, стойкую к действию растворов кислот и щелочей, обладающую пониженной возгораемостью, водостойкую и достаточно медленно набухающую и растворяющуюся в большинстве органических растворителей. Лак имеет следующий состав, %:

Смола К-9	20	Ксилол	35
Сополимер БМК-5	5	Пинен	40

Для приготовления лака в ксилол загружают необходимые количества смолы К-9 и сополимера БМК-5 и при комнатной температуре и периодическом перемешивании растворяют компоненты. Затем в раствор при перемешивании вводят пинен. Готовый лак может храниться в герметически закрытом сосуде неограниченное время.

Защитный лак наносят на поверхность живописи, имеющей расчищенный и утоньшенный лаковый слой из природных смол, выдержанный до нанесения на него защитного полимерного слоя в течение 1–1,5 мес.

Пленка защитного полимерного лака при необходимости может быть удалена с поверхности живописи компрессами и тампонами, смоченными спирто-пиненовой эмульсией.

Для сохранения живописного произведения на холсте необходимо обеспечить защиту холста от перепадов температуры и влажности. Это достигается гидрофобизацией холста – обработкой с кисти или распыле-

нием спиртовыми (5–7%-ми) растворами гидрофобизирующих жидкостей. Применение для этой цели олигогидридсилоксанов (или силазанов) не только защищает холст от перепадов влажности, но и создает дополнительный реставрационный эффект – ткань холста становится гидрофобной и не пропитывается клеем при укреплении живописи с лицевой стороны, что позволяет в ряде случаев отказаться от дублирования картин.

2.1.3. СОСТАВЫ И КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТИ ЖИВОПИСНОГО СЛОЯ И ХОЛСТА

Поверхность живописного произведения со временем загрязняется легкоудалимыми (пыль) и трудноудалимыми веществами.

Пылевые загрязнения могут быть удалены мягкой кистью, ватно-марлевым тампоном, в отдельных случаях – слегка увлажненных водой или водно-спиртовой смесью. Очистка холста может быть достигнута обработкой его прокатыванием или легким прижимом кусочков силиконового каучука. Частицы пыли захватываются каучуком, сам же он не удерживается поверхностью холста. Участки поверхности холста со следами грибных поражений обрабатывают тампоном, смоченным 70%-м этиловым спиртом, в который введен 1% антисептика (катамин АБ).

Удаление загрязнений с красочного слоя облегчается, если на картине имеется защитный слой лака. В этом случае можно пользоваться тампонами, смоченными этиловым спиртом или пиненом. Смеси этих растворителей действуют более эффективно, чем каждый в отдельности, но способны растворять и сами лаковые покрытия.

Достаточно сложная задача – удаление загрязнений с поверхности лаковых покрытий без утончения самого покрытия. Для этой цели можно применять тампоны, смоченные водно-спиртовыми растворами поверхностно-активных веществ (ПАВ), наиболее безопасным из которых является катамин АБ.

2.1.4. РАСТВОРИТЕЛИ И СОСТАВЫ ДЛЯ СНЯТИЯ И УТОНЧЕНИЯ ЛАКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Авторский лак является завершающим слоем картины. Применяют покровные лаки: а) на основе мягких природных смол – растворы в скипидаре (пинене. терпентине) даммары, мастикса, сандаракa, канифоли; б) на основе твердых природных смол – сваренные с высыхающими маслами янтарь, копал; в) на основе шеллака – раствор в спирте; г) водные лаки на основе камедей, сахаров, глютиновых клеев и яичного белка. Почти все покровные лаки имеют желтоватый цвет, который со временем темнеет до коричневого. Лаки способны мутнеть, покрываться белесой пленкой. Наличие старой лаковой пленки на поверхности картины служит гарантией того, что красочный слой не поврежден Нежелательно полностью удалять с картины лаковую пленку, обычно ее лишь утончают. Смоляные лаки старятся с поверхности, поэтому целесообразно вести послойную расчистку лака. Свежие недеструктурированные

слои лака хорошо растворяются в пинене (скипидаре), для размягчения и удаления состарившихся пленок используют пинен с добавкой этилового спирта, ацетона и других активных растворителей.

В некоторых случаях помутневшую пленку лака не удаляют, а регенерируют — обрабатывают ее парами этилового спирта. Если регенерация не проводится, то сильно состаренный, пожелтевший и помутневший лак хорошо утончается в водных смесях органических растворителей (этиловый спирт, изопропиловый спирт, ацетон) с последующей обработкой поверхности тем же составом с добавлением глицерина. Значительно повышает эффективность действия смесей растворителей добавление к ним небольших количеств диметилформамида, диметилсульфоксида, диметилацетамида. Чем выше степень старения пленки, тем большее количество этих растворителей необходимо добавлять.

Для удаления старых лаков рекомендуют смеси воды с этиловым спиртом, изопропиловым спиртом, ацетоном в соотношении 2 : 1, для повышения эффективности можно увеличить количество органического растворителя или добавить в смесь глицерин или диметилформамид.

Пинен позволяет утончать лак средней степени старения. Его действие можно усилить, добавляя к 15 ч. (по объему) пинена 1–2 ч. (по объему) этилового или изопропилового спирта и 1–2% диметилацетамида.

Лаки, содержащие воск, могут быть частично удалены обработкой тампонами, смоченными смесью пинена с уайт-спиритом и изопропиловым спиртом. Пленки шеллачных лаков утончают смесями этилового спирта с ацетоном, в которые добавляют диметилацетамид и пинен.

Лаки из твердых смол — янтарные и копаловые — требуют обработки сложными растворителями: смесями изопропилового спирта с ацетоном, метил- и этилцеллозольвом, формальгликолем, диметилацетамидом, диметилсульфоксидом или диметилформамидом.

Пленки белковых лаков трудно поддаются утончению, но их можно размягчить компрессами с теплым раствором глицерина в воде (1 : 1), а затем послойно снимать тампонами, смоченными диметилсульфоксидом или диметилацетамидом.

Для удаления застарелых лаковых пленок наиболее эффективны смеси циклогексана, ксилола и ацетона. Эти смеси действуют быстро и не вызывают набухания и выщелачивания красочного слоя.

Очень трудно удаляются слои высыхающих масел после глубокого термоокислительного процесса, когда полимеризация завершается во всем объеме. В этом случае растворители вызывают только набухание поверхностного слоя, который после этого можно удалить механическим способом. Широко рекомендуемые в реставрационной литературе метилцеллозольв (удаление пленки олифы с икон), смеси этилового спирта с бензолом или пиненом, смесь бензина с пиненом для застарелых пленок высыхающего масла малоэффективны. Лучшие результаты дают пиридин, формальгликоль, смеси хлороформ — бензол, хлороформ — метилаль, амилацетат — толуол — этиловый спирт, изопропиловый спирт — дихлорэтан. Такие смеси с добавлением аммиака пригодны для удаления лаков на основе янтарно-масляных композиций. Предложена,

например, смесь терпентин – аммиак – этиловый спирт в соотношении 15 : 1 : 4 (по объему).

Расчистку участков с потемневшим, окисленным масляно-смоляным лаком, загрязненным частицами пыли и сажи, можно проводить с помощью смеси растворителей, включающей этиленгликоль, метиленхлорид, бензин. В некоторых случаях загрязненные и потемневшие лаковые пленки могут быть расчищены смесью желчи (смесь природных ферментов) со спирто-скипидарной эмульсией. Для расчистки живописи рекомендуются также составы с добавлением лавандового масла. Компрессы, смоченные лавандовым маслом, размягчают твердые, загрязненные лаковые покрытия, которые могут быть удалены тампонами, смоченными спирто-скипидарной эмульсией с добавлением лавандового масла.

2.1.5. АДГЕЗИВЫ ДЛЯ УКРЕПЛЕНИЯ КРАСОЧНОГО СЛОЯ И ДУБЛИРОВАНИЯ ХОЛСТА

Неравномерное старение и изменение при перепадах температуры и влажности приводит к нарушению целостности красочного слоя, грунта и их соединения друг с другом и с основой. Кроме того, медленно высыхающие масла могут мигрировать в грунт, ослабляя красочный слой, краски, пересыщенные маслом, по мере его полимеризации уменьшаются в объеме и образуют неравномерные утолщения красочного слоя. Развитие трещин и отрыв красочного слоя от грунта (или вместе с грунтом от основы) приводит к образованию так называемого кракелюра. Кракелюр – один из часто встречающихся видов разрушения красочного слоя живописи. Трещины (кракелюр) могут возникнуть как по всей картине, так и на отдельных ее участках, соответствующих определенным краскам. Нередко края красочного слоя у трещин приподнимаются, образуя хрупкие чешуйки. Для устранения кракелюра проводят укрепление красочного слоя с укладкой поднявшихся или вздувшихся участков.

Укладка жесткого кракелюра традиционно выполняется размягчением красочного слоя путем нанесения на него водного раствора (3–5%-го) рыбьего (осетрового) клея, пластифицированного медом, с последующим прогревом участка до 50–60 °С и небольшим прижимом. Чтобы избежать утрат красочного слоя, реставрируемый участок предварительно заклеивают равнопрочной бумагой (микалентной) с помощью осетрового клея или желатины.

Кроме природных животных клеев для укрепления живописи в последнее время применяют различные составы на основе эфиров целлюлозы, полиакрилатов и полимеров винилацетата и его производных. Так, для укрепления красочного слоя рекомендуют применять „сухие" красочные слои 1,5 %-го раствора метилцеллюлозы с желатиной.

При мягком шелушении красочного слоя можно обрабатывать участок живописи водной 2,5–3,0 %-й дисперсией сополимера винилацетата с этиленом СВЭД. Реставрационные марки этого сополимера настолько дисперсны, что легко проникают в грунт, наличие в дисперсии ПАВ

способствует хорошему смачиванию пылевидных частиц красок и грунта. СВЭД хорошо склеивает частицы красочного слоя и грунта между собой, присоединяет их к основе.

Для укрепления более глубоких повреждений, подклейки жестких чешуек красочного слоя и грунта может быть применена водная дисперсия сополимера винилацетата с 2-этилгексилакрилатом (ВА-2ЭГА) 3–6%-й концентрации.

Утраты грунта обычно стараются восполнять реставрационным составом, близким к авторскому, используя в качестве пленкообразователя животные клеи (чаще всего – осетровый). Из синтетических полимеров в качестве пленкообразователя рекомендуют поливиниловый спирт (15%-й раствор в воде) и дисперсии ПВА.

Одним из видов повреждений живописных полотен являются различные прорывы полотна, в том числе и разрывы нитей, утраты отдельных фрагментов холста. Далеко не всегда эти разрушения требуют дублирования, нередко можно ограничиться наложением заплат, соединением и подклеиванием разорванных нитей. При этом традиционно применяют рыбий клей, пластифицированный медом, воскосмоляные мастики, мучной клей и т. д. Наложение заплат часто приводит к локальной деформации полотна с последующим переносом напряжения на красочный слой.

Другой путь – применение 6–10%-х растворов ПВБ в этиловом спирте. Нанесение такого раствора на концы разорванных нитей позволяет соединить их встык. Высокая эластичность клея обеспечивает подвижность холста в районе склеивания, а прочностные характеристики достаточны для сохранения целостности при натяжении холста.

Дублирование картин обычно выполняют с помощью рыбьего клея, но в практике реставрации находят применение и синтетические полимерные клеи. Среди них значительное место занимают растворы полиакрилатов. Широкое распространение для дублирования картин получил термопластичный клей Beva 371, имеющий хорошую адгезию к материалам и легко удаляемый растворителем. Применяют также водные дисперсии термопластичной смолы Plextol D-360, 50%-ю водную дисперсию Osakryl (с добавлением 4% метилцеллюлозы), клей Acrylemulsion D-498M и др.

В качестве клеев при дублировании картин могут служить воскосмоляные мастики, пластифицированные небольшими количествами пинена. Ниже приведен состав одной из таких мастик, %:

Воск пчелиный	55
Даммара	30
Пинен	15

Температура плавления мастики 62–65 °С. Операцию дублирования осуществляют на вакуумном столе с подогревом или применяют различные „утюжки" с регулируемым нагревом.

Для дублирования живописных полотен наряду с льняным холстом используют стеклоткань и некоторые ткани, содержащие синтетические волокна (например, холст + лавсан).

В качестве клеев можно применять некоторые полимеризационные системы. Так, предложен многокомпонентный отверждаемый клей на основе *α*, *ω*-силоксандиола. В его состав входят диметилсилоксановый каучук СКТН (холодного отверждения) и силозановая смола, NH-группы которой взаимодействуют с концевыми ОН-группами каучука, в результате чего образуется трехмерная сетка, т.е. происходит отверждение композиции. Избыточные силазановые группы взаимодействуют с содержащейся в воздухе водой, образуя в матрице эластичного олигомера жесткую фазу, которая обеспечивает необходимую когезионную прочность клеевого шва.

2.1.6. СРЕДСТВА ДЛЯ БОРЬБЫ С БИОРАЗРУШИТЕЛЯМИ

Среди биоразрушителей произведений масляной живописи основное место занимают разнообразные виды сапрофитных мицелиальных грибов (микромицетов), поражающих все компоненты живописи; различные насекомые поражают видоспецифические материалы: жуки-точильщики – рамы и подрамники, кожееды и моли локализуются на белоксодержащих материалах и некоторых тканях. При значительной влажности на всех компонентах живописи, в первую очередь содержащих животные клеи, могут развиваться бактерии.

В целях борьбы с бактериями, вызывающими деструкцию материалов живописи, применяют физические средства – УФ- или радиоактивное облучение, но чаще используют различные антисептики.

Защита от действия грибов может быть достигнута фумигацией – обработкой в газовой среде метилбромидом, этиленоксидом или введением неорганических или органических фунгицидов. Из многочисленных веществ антигрибного действия для реставрации применяют лишь те, которые не взаимодействуют с материалами всех компонентов живописи.

Эффективным антисептиком является пентахлорфенолят натрия, но из-за его высокой токсичности и возможности отщепления хлора, который способен взаимодействовать с рядом пигментов, реставраторам пришлось отказаться от его использования.

В настоящее время наиболее широко применяемыми антисептиками являются четвертичные аммониевые и пиридиниевые соли – катамин АБ (алкилбензилдиметиламмонийхлорид, где алкил C_{10}–C_{18}), катамин А (алкилбензилдиэтиламмонийхлорид), квартолит (хлорид додециламиддиметилбензиламиноуксусной кислоты), катапин (алкилбензилпиридинийхлорид), а также соединения из группы бензимидазола. Спиртовыми или водно-спиртовыми растворами катамина АБ (0,5–1,5 %) обрабатывают тампонами пораженные участки холста; места развития плесени обрабатывают 2–3 раза. Для защиты реставрационного клея и грунта в них вводят 0,2–0,5 % катамина АБ. С этой же целью применяют нипагин (метиловый эфир *п*-оксибензойной кислоты), *п*-хлор-*м*-крезол и его натриевую соль, ацетат фенилртути. Для антисептирования красочного слоя можно применять змульсию катамина АБ в пинене.

Значительно меньшую опасность для масляной живописи представляют насекомые, из которых наиболее широко распространены жуки-точильщики. Их личинки легко прогрызают изнутри грунт, красочные слои и лаковые покрытия, однако молодые личинки жуков-точильщиков не могут преодолеть масляное, восковое и лаковое покрытие. Поэтому открытое дерево (подрамники, рамы) нуждается в дополнительной защите покровными лаками, масляной краской, воском со скипидаром, раствором фенолоформальдегидной смолы. Одноразовое покрытие олифой не защищает древесину от личинок жуков-точильщиков.

Для борьбы с жуками-точильщиками проводят фумигацию в камерах (метилбромидом или этиленоксидом) или пропитку зараженной древесины растворами сильных инсектицидов с длительным остаточным действием. С этой целью могут быть использованы 10%-й раствор ДДТ (4,4′-дихлордифенилтрихлорэтан) в ацетоне, препараты типа Древотокс, Антишашелин. ДДТ нерастворим в воде, но хорошо растворяется в органических растворителях: спиртах (этиловый, изопропиловый), ацетоне, ксилоле, скипидаре, пинене и др.

Хороших результатов можно добиться, обрабатывая древесину спиртовым раствором пиретроидов (синтетических аналогов действующего начала цветка далматской ромашки – пиретринов).

Локальную инсектицидную обработку можно проводить парами *п*-дихлорбензола (ПДБ) в небольших переносных герметичных камерах. На основе ПДБ промышленностью выпускается препарат Антимоль.

2.2. ТЕМПЕРНАЯ ЖИВОПИСЬ НА ХОЛСТЕ

В самом общем виде можно сказать, что техника темперы основана на письме водными или водоразбавляемыми красками, образующими поверхность с матовой фактурой.

Связующим веществом для красок в современной темпере в основном служат эмульсии различного состава. Природными эмульсиями являются молоко, желток куриного яйца, сок некоторых растений (молочай, фиговое дерево, каучуконосовые деревья – гевейя и др.). В качестве эмульгаторов масла используют водные растворы гуммиарабика, казеина, яичного желтка. Наиболее быстросохнущими являются все виды казеиновых эмульсий, затем следуют яичные эмульсии, наиболее медленно высыхающая эмульсия маковое масло – гуммиарабик. Прочность и сохранность живописи зависит от разных факторов, но чаще всего не связана с составом связующего.

В качестве консерванта в темперные краски вводят 1%-й раствор фенола, который постепенно испаряется, отчего белковая и углеводная части связующего при увлажнении подвержены действию различных

Таблица 7. Составы гуммиарабиковых эмульсий для темперных красок

Компоненты	Массовая доля, %						
Гуммиарабик	–	25	25	25	20	20	–
Вишневый клей	–	–	–	–	–	–	20
Декстрин	25	–	–	–	–	–	–
Копайский бальзам	10	–	–	25	20	10	10
Венецианский терпентин	–	25	–	–	–	–	–
Маковое масло	10	–	25	–	–	20	–
Даммаровый лак	–	–	–	–	10	–	–
Скипидар	–	–	–	–	–	–	10
Касторовое масло	–	–	–	–	–	–	0,2
Вода	55	50	50	50	50	50	59,8

биоразрушителей. Хорошими консервантами для темперных красок служат 4%-й раствор формальдегида, 2%-й раствор салициловой кислоты. Введение в темперную краску гвоздичного и лавандового масла обеспечивает пластификацию и биостойкость красочного слоя. В некоторые виды темперных красок в качестве пластификатора добавляют глицерин; вследствие его постепенной диффузии из красочного слоя последний приобретает хрупкость.

Выпускаемые промышленностью темперные краски на основе гуммиарабика и других растительных клеев – траганта, декстрина, вишневого, сливового (табл. 7) устойчивы при хранении, однако в красочном слое со временем образуют развитый кракелюр и подвержены осыпанию.

Основой казеиновой темперы является казеин. В зависимости от способа получения казеин может быть сычужный или кислотный. Сычужный казеин лучше всего растворяется в водных растворах аммиака. В растворах буры сычужный казеин не растворяется. Кислотный казеин растворяется в растворах буры. В 100 мл 3–10%-го раствора буры растворяется до 20 г сухого кислотного казеина. Кислотный казеин растворяется также в 10%-м водном растворе карбоната аммония.

Растворы казеина обладают большой эмульгирующей способностью в отношении масел, смол и бальзамов. Значительное преимущество казеиновых эмульсий (табл. 8) различного типа перед яичными и гуммиарабиковыми заключается в их большей прочности. При высыхании краски на основе казеиновых эмульсий быстро (за 1–2 ч) становятся нерастворимыми в воде. По скорости высыхания эмульсии можно расположить

Таблица 8. Составы казеиновых эмульсий

Компоненты	Массовая доля, %			
Казеиновый раствор, 20%-й	35	40	50	50
Льняное масло	35	–	–	–
Маковое масло	–	20	15	–
Копаловый лак	–	10	–	30
Даммаровый лак	–	–	15	–
Вода	30	30	20	20

в следующий ряд:

Копаловый лак – казеин > Даммаровый лак – казеин > Маковое масло – казеин > >Касторовое масло – казеин > Копайский бальзам – казеин > Раствор натурального каучука – казеин.

Казеиновая темпера широко применялась в декоративно-отделочных работах в интерьерах жилых зданий.

Сохранность живописи, особенно темперной, в значительной степени определяется составом и свойствами грунта (табл. 9). Темпера требует определенных характеристик грунта. Грунт должен быть не слишком жирным, так как на грунты, содержащие много масла, не ложатся водно-дисперсионные краски. Грунт не должен растворяться в воде, в противном случае он будет растворяться под действием темперных красок и частично смешиваться с ними. Поэтому грунт желательно фиксировать парами формальдегида или просто пропитывать 4%-м раствором формальдегида с кисти. Если грунт клеевой, то полезно задубить его через холст перед началом реставрационных работ формальдегидом (пары или 4%-й раствор).

При реставрации грунта темперной живописи обычно приходится проводить его антисептирование и укрепление.

Для антисептирования, так же как и в масляной живописи, наиболее целесообразно применять мягкие антисептики из группы четвертичных аммониевых оснований, например 0,5–1,5%-й спиртовый раствор катамина АБ.

Укреплять грунт со стороны холста можно разбавленными водными или водно-спиртовыми растворами дисперсий СВЭД и ВА-2ЭГА либо слабыми (1–3%-ми) растворами поливинилового спирта.

Особое место в реставрационных работах занимает современная темперная живопись. Очень многие полотна, выполненные в этой технике, отличаются плохой сохранностью во времени. Разрушение связующего или утрата адгезии приводит к распылению красочного слоя или к образованию своеобразного мелкочешуйчатого кракелюра. Частично разрушенный красочный слой, а нередко и грунт, плохо смачиваются растворителями, вода „размолаживает" связующее и размывает краски. Большинство адгезивов, которыми обычно пользуются в реставрации масля-

Таблица 9. Составы грунтов современной темперы

Компоненты	Массовая доля, %				
Крахмальный клейстер, 10%-й	85	–	–	–	–
Мучной клейстер, 6%-й	–	85	–	42	–
Казеиновый раствор, 20%-й	–	–	50	42	–
Желатина	–	–	–	–	25
Глицерин	7	7	–	8	10
Цинковые белила (сухие)	8	8	25	8	10
Мел	–	–	–	–	20
Вода	–	–	25	–	35

ной живописи, на матовой поверхности темперы образуют лаковую блестящую поверхность.

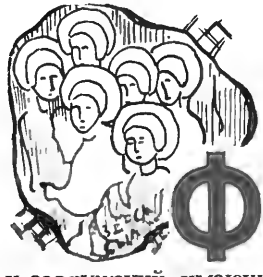
Поэтому ведется постоянный поиск средств укрепления произведений темперной живописи. В настоящее время наиболее распространенными являются фторлоновые лаки (2–5 %-е растворы фторхлоролефинов в смеси кетонов и эфиров). Растворы этих лаков наносят распылением над укрепляемым участком живописи, и отделившиеся чешуйки красочного слоя прижимают к основе утюжком через фторопластовую пленку.

Хорошие результаты достигаются при использовании в качестве клея водно-спиртовых растворов простых эфиров целлюлозы: метилцеллюлозы, этилцеллюлозы, оксиэтилцеллюлозы. Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы для этих целей не может быть рекомендована, так как высокая щелочность ее растворов может оказать отрицательное влияние на некоторые пигменты.

В зависимости от числа замещенных групп эфиры целлюлозы способны растворяться в спирто-водной смеси и даже в воде, но для укрепления темперной живописи наиболее удобен раствор эфиров целлюлозы в 70 %-м водном спирте. Нанесение такого раствора распылением позволяет создать любую концентрацию клеящего вещества на участке реставрируемой поверхности, а проглаживанием обработанной поверхности холодным утюжком через фторопластовую пленку (иногда с прокладкой тонкого эластичного пенопласта) можно добиться полного укрепления красочного слоя. Появляющийся на отдельных местах блеск можно удалить, смачивая эти места водно-спиртовой сместью с кисти.

Особую сложность для реставрации представляют живописные полотна, выполненные в смешанной технике, например темперно-масляной, т. е. когда отдельные участки картины прописаны масляными красками. Так как масляные краски могут спиртом „размолаживаться", то необходим предварительный подбор укрепляющих составов. Чаще всего участки с масляной живописью укрепляют традиционно осетровым клеем, а остальные темперные – растворами простых эфиров целлюлозы.

Сложные эфиры – ацетобутират целлюлозы, триацетат целлюлозы – образуют жесткие пленки и в реставрации живописи не применяются.



2.3. ФРЕСКОВАЯ ЖИВОПИСЬ НА ИЗВЕСТКОВОЙ ШТУКАТУРКЕ

Фресковая живопись находится на стенах зданий и сооружений, имеющих художественную ценность, а также извлекается при археологических раскопках. Красочный слой и штукатурка со временем разрушаются, поэтому их необходимо реставрировать. Если фрески на известковой основе находятся на внутренних или наружных стенах

архитектурных сооружений, то причиной разрушения является перепад температуры и влажности, а также подсасывание грунтовых вод. Грунтовые воды содержат диоксид углерода, сульфаты, нитраты, взаимодействие которых с карбонатом кальция штукатурки приводит к образованию растворимых в воде солей, в первую очередь гидрокарбоната кальция:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow Ca(HCO_3)_2.$$

Под действием диоксида углерода воздуха из него вновь образуется карбонат кальция, который высаждается на поверхности живописи и трудно поддается удалению:

$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow H_2O + CO_2 + CaCO_3.$$

Разрушающе действуют на живопись и растворимые соли, которые содержатся в грунтовых водах и осаждаются на поверхности фресок в результате перепада температуры и влажности. Их удаление с поверхности трудоемко, но не сложно.

Фрески, покрытые трещинами и высолами, реставрируют на стенах памятника в условиях, которые непрерывно оказывают воздействие на фрески. Это осложняет выбор материалов и методов реставрации и вызывает необходимость ее периодического повторения.

На фрески, извлеченные из археологических раскопов, действуют условия пребывания в земле. Такие фрески, как правило, лишены связующего и попадают в руки реставраторов в виде отдельных фрагментов. После продолжительной многостадийной реставрации эти фрески экспонируются в музеях в условиях, которые способствуют их длительному сохранению.

Древние фрески на непрочной, хрупкой штукатурке можно сохранить только при немедленной консервации после их открытия.

2.3.1. СРЕДСТВА ДЛЯ РАСЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТИ ФРЕСОК

Для снятия с поверхности фресок наслоений кальциевых солей обычно применяют трудоемкую, не всегда безопасную расчистку механическим путем – осторожное снятие кистью, скальпелем. Применение кислот, способных легко очистить поверхность, недопустимо, так как возможна их реакция с пигментами и утрата последних.

Наиболее безопасным способом снятия наслоений является обработка поверхности комплексоном – трилоном Б (динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты). Трилон Б образует комплексное соединение с водонерастворимым карбонатом кальция. Комплекс растворим в воде. Однако и применение трилона Б требует осторожности. Его 10%-е растворы наносят на поверхность фрески и растворяющееся наслоение постепенно снимают марлевыми тампонами. Последний тонкий слой солей удаляют скальпелем, после чего поверхность для удаления остатков трилона Б промывают водой.

Вполне безопасным, но длительным способом снятия кальциевых солей является нанесение на поверхность фрески 10–20%-го раствора

полиэлектролита — полиметакриловой или полиакриловой кислоты. С солями кальция взаимодействуют карбоксильные группы полимерной цепи кислот. При этом исключается попадание реакционноспособных веществ в толщу штукатурки. После удаления воды полимеры образуют пленку, которая содержит кальциевые соли полимерных кислот и снимается вместе с ними. Нанесение полиэлектролита повторяют до тех пор, пока не утоньшится наслоение, которое затем снимают механическим путем.

2.3.2. СОСТАВЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ФРЕСОК ОТ САЖИ И СМОЛИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Загрязнения с фресок удаляют с помощью водной промывки. Если загрязнения не поддаются смыванию водой, то применяют органические растворители, их смеси, а также водные растворы ПАВ. Действие моющих средств предварительно испытывают на небольших участках.

Применяемые растворители не должны иметь значительную токсичность. Обычно используют этиловый спирт, изопропиловый спирт, уайт-спирит, пинен. Допускается применение ароматических углеводородов — ксилола, толуола. На загрязненные места накладывают компрессы из марли, смоченной растворителем. Основную часть размягченных смолистых веществ и часть сажи снимают вместе с компрессами. Оставшиеся загрязнения удаляют теми же растворителями при помощи марлевых тампонов или кисти.

В ряде случаев хорошие результаты при удалении загрязнений дает применение полимерных ПАВ. На фреску наносят 0,1–0,2%-й водный раствор МЦ, КМЦ или ПВС, в который добавляют аммиак, этиловый спирт и ацетон. Загрязнения эмульгируют мягкой кистью и удаляют марлевыми тампонами. Проводят водные промывки.

В настоящее время применяют смывки, которые кроме растворителей содержат поверхностно-активные добавки, воду и замедлители испарения. Эти многокомпонентные составы рекомендуют в основном для очистки различных поверхностей от лакокрасочных состарившихся покрытий. В реставрации фресок такие смывки широко не используют. Для промывки загрязненной штукатурки с красочным слоем обычно применяют ряд растворителей с разной растворяющей способностью по отношению к смолам и маслам. Предельные углеводороды (гексан, гептан, октан, бензины, уайт-спирит) обладают низкой растворяющей способностью. Ароматические углеводороды (толуол, ксилол), спирты, сложные эфиры, кетоны относятся к растворителям со средней растворяющей способностью. Самыми лучшими растворителями являются хлорированные углеводороды. Органические растворители токсичны, в наименьшей степени это относится к предельным углеводородам, этиловому и изопропиловому спиртам. При выборе растворителей необходимо учитывать ПДК, относительную скорость испарения и пожароопасность. Применение растворителей требует строгого соблюдения правил техники безопасности.

Реставраторы иногда применяли промывку росписей на известковой штукатурке щелочным раствором. Это недопустимо, так как вместе с загрязнениями в этом случае смывается и красочный слой.

2.3.3. АНТИСЕПТИКИ В РЕСТАВРАЦИИ ФРЕСОК

Фрески на известковой штукатурке и ганче подвергаются действию микроорганизмов. Для уничтожения микроорганизмов и предотвращения их роста после удаления с живописи загрязнений проводят биоцидную обработку росписей. В случае ослабленной поверхности, отслаивания красочного слоя антисептирование целесообразно сочетать с укреплением.

Биоциды должны отвечать следующим требованиям: а) минимальное влияние на поверхность красочного слоя и основы; б) значительная продолжительность действия; в) невысокая токсичность для теплокровных. Хотя применяемые в настоящее время биоциды в полной мере этим требованиям не соответствуют, их использование традиционно и, по-видимому, будет продолжаться и в дальнейшем. Наиболее часто применяют водный раствор пентахлорфенолята натрия и растворы в этиловом спирте или скипидаре некоторых четвертичных аммониевых солей, из них наибольшее распространение получил катамин АБ. Биоцидные растворы наносят на поверхность флейцем, пульверизатором, шприцем. Пентахлорфенолят натрия используют в виде 1%-го раствора, катамин АБ – 2–3%-го.

Перспективным является использование гораздо менее токсичных, чем пентахлорфенолят натрия, оловоорганических соединений: мономерного ТБТО – бистрибутилоловооксида, олигомерного АБП-100 – олигомера трибутилоловоакрилата, сополимерного АБП-40 – сополимера трибутилоловоакрилата с эфирами акриловой и метакриловой кислоты.

Мономерные и олигомерные соединения можно применять в виде 2,5%-х растворов в ксилоле. Сополимер АБП-40, который получают в виде латекса, целесообразно использовать в виде 1%-го раствора.

В последние годы синтезирован новый полимерный биоцид катапол. Он растворяется в воде и этиловом спирте, нетоксичен; применяется в виде 1%-го раствора.

2.3.4. ВЕЩЕСТВА ДЛЯ УКРЕПЛЕНИЯ КРАСОЧНОГО СЛОЯ И ШТУКАТУРНОГО ОСНОВАНИЯ

Для прикрепления к стене отстающих фресок на известковой штукатурке используют неорганические связующие и их смеси с органическими. Реставрацию ослабленной штукатурки и красочного слоя проводят с применением олигомерных и полимерных соединений.

Можно приклеивать отстающую от стены штукатурку гипсом (или гипсом с наполнителем). Однако в этом случае на поверхности фрески скапливается влага. Применяют также склеивание казеином или казеинатом кальция, иногда с добавлением 10%-й поливинилацетатной дисперсии. Ослабленную штукатурку укрепляют и приклеивают к стене, введя

в трещины водную суспензию химически чистых гидроксида и оксида кальция. При этом достигается прочное сцепление штукатурки со стеной и ее укрепление веществами, которые со временем приобретают состав, аналогичный составу штукатурки.

Не рекомендуется прикреплять штукатурку к стене и мастиковать трещины при помощи цемента. В процессе затвердевания цемента происходит кристаллизация гидроксида кальция и уплотнение массы. Этот процесс приводит к увеличению объема и растрескиванию штукатурки.

Отстающий красочный слой и ослабленную штукатурку пытались укреплять природными клеящими веществами – желтковой эмульсией, камедями, белковыми клеями, однако безуспешно. Эти соединения не выдерживали температурно-влажностных перепадов и подвергались действию микроорганизмов. Поэтому для реставрации фресок стали применять синтетические полимеры. Низковязкий акриловый полимер ПБМА-НВ обладает рядом положительных качеств, но имеет низкую температуру стеклования (18 °С) и не стоек к температурно-влажностным перепадам. Кроме того, красочный слой после обработки раствором этого полимера несколько темнеет. Поэтому широкого применения в реставрации фресок на известковой штукатурке, находящихся на стенах архитектурных памятников, ПБМА-НВ не получил. Его используют при реставрации монументальной живописи, извлеченной при археологических раскопках.

Для укрепления фресок применяют 3–5 %-е дисперсии виниловых сополимеров СВЭД (дисперсия сополимера винилацетата с этиленом) и ВА-2ЭГА (дисперсия сополимера винилацетата с 2-этилгексилакрилатом). Дисперсии удобны в использовании, обладают высокой клеящей способностью. Они служат для поверхностного приклеивания красочного слоя фрески. Однако со временем пленки, полученные из дисперсий, могут изменяться – склейки темнеют и отслаиваются. Эти полимеры не выдерживают продолжительного воздействия резких перепадов температуры и влажности.

Лучшие результаты в реставрации фресок получены при использовании кремнийорганических полимеров, иногда в сочетании с другими полимерными материалами. Низкомолекулярные полиорганосилоксаны растворяются в ароматических углеводородах, диэтиловом эфире, четыреххлористом углероде. Такие растворы при нанесении на поверхность сообщают ей гидрофобность. Применяют в основном полиорганосилоксаны марок К15/3 и К42 в сочетании с дисперсиями СВЭД и ВА-2ЭГА. Распыляющийся, шелушащийся красочный слой укрепляют дисперсиями 3 %-й концентрации, а после высыхания проводят укрепление и гидрофобизацию 5 %-м раствором полиорганосилоксана К15/3. Полиорганосилоксан К42 используют только для гидрофобизации. К положительным свойствам кремнийорганических полимеров относится также сохранение памятником первоначальной паропроницаемости после обработки его раствором полимера.

Для укрепления и защиты от воды штукатурные основания фресок и красочные слои пропитывают 2 %-ми растворами полиорганосилокса-

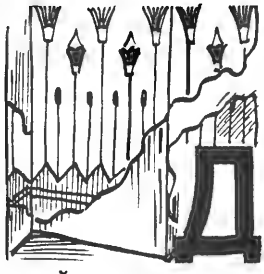
нов, например КО-921, алкилалкоксисилоксанов, алкилсилазанов МСН-7, ГКЖ-8. При такой обработке достигается долговременная защита без изменения оттенка пигментов.

Кремнийорганические полимеры весьма перспективны для реставрации фресковой живописи. Они долговечны, но когда наступает их неизбежная деструкция (через 50–100 лет), в порах материала памятника остается инертное соединение – диоксид кремния.

Предприняты попытки укрепления фресковой живописи раствором ПВХ в дихлорэтане. На высушенную после расчистки поверхность наносят 2–3%-й раствор ПВХ. После испарения растворителя красочный слой укрепляется, прочно соединяясь с поверхностью штукатурки. Однако на свету полимер изменяет цвет поверхности, на которой он находится. У штукатурки со слоем ПВХ нарушается паропроницаемость, полимерная пленка может отслаиваться от штукатурки. Нецелесообразно и применение в работе реставраторов дихлорэтана – одного из самых токсичных растворителей.

2.3.5. УКРЕПЛЕНИЕ МОНУМЕНТАЛЬНОЙ ЖИВОПИСИ НА ИЗВЕСТКОВОЙ ШТУКАТУРКЕ, ОТКРЫВАЕМОЙ ПРИ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ РАСКОПКАХ

При плохой сохранности красочного слоя и штукатурки фрески, открытые при археологических раскопках, консервируют на стене. Чаще всего их укрепляют 20%-м раствором ПБМА-НВ в ксилоле. Иногда консервацию проводят после снятия фрески со стены. После консервации фрески очищают от загрязнений, укрепляют, их фрагменты склеивают 20–30%-м раствором ПБМА-НВ в ацетоне. Массу для мастиковки утрат приготовляют из измельченной штукатурки и ацетонового раствора ПБМА-НВ. Готовые фрагменты монтируют с помощью пенополиуретана ППУ-305А. Фрагменты отреставрированных фресок экспонируют в музеях.



2.4. ФРЕСКОВАЯ ЖИВОПИСЬ НА ЛЕССОВОЙ ШТУКАТУРКЕ

Для реставрации монументальной живописи на лессовой основе, открываемой при археологических раскопках, ее укрепляют, после чего снимают со стен и экспонируют в музеях. Лишенный связующего, осыпающийся красочный слой необходимо немедленно подвергнуть консервации. Если роспись оставить нетронутой в том месте, где она была найдена, то при подтягивании грунтовых вод и осаждении солей происходит ее разрушение.

Укрепление проводят с использованием полимерных растворов. На поверхность обнаруженной в раскопе фрески кистью или пульверизато-

ром наносят 1–2%-й раствор ПВБ-35 в смеси этиловый спирт – вода (70 : 30). Такую обработку называют первичной фиксацией красочного слоя.

После испарения растворителей образуется пористая пленка, не меняющая цвет поверхности красочного слоя и лесса и препятствующая осыпанию пигментов; кроме того, она делает безопасным дальнейшее укрепление фресок. Затем на фреску кистью наносят 20%-й раствор ПБМА-НВ в ксилоле, причем эту операцию повторяют около 20 раз. В результате раствор полимера проникает в толщу штукатурки на 2–3 мм. После испарения ксилола для безопасного снятия со стены фрески заклеивают марлей, используя для этой цели 20–30%-й раствор ПБМА-НВ в ацетоне. Снятую штукатурку пропитывают с обратной стороны укрепляющим раствором ПБМА-НВ. Заделывают трещины мастикой, приготовленной из лесса и ацетонового раствора ПБМА-НВ.

Дальнейшую сложную обработку фресок проводят в лаборатории. Сложность заключается в том, что при консервации на фрески нанесен очень большой избыток укрепляющего полимера. Фрагменты фресок сначала вымачивают в воде для удаления водорастворимых солей, а затем помещают в пары ксилола для удаления с поверхности фрески избытка полимера. После этого с фрески снимают марлю. Кратковременной обработкой красочного слоя смесью растворителей ему возвращают цвет, близкий к первоначальному. Применяют следующие смеси растворителей: метилэтилкетон – этиловый спирт (1 : 1); уайт-спирит – ацетон (1 : 1), метилэтилкетон – этиловый спирт – вода (3 : 1 : 1), гексан – этиловый спирт (2 : 3), этиловый спирт – ксилол (1 : 1). Иногда приходится проводить доукрепление ослабленной поверхности.

От загрязнений поверхность фрески очищают механическим путем. После реставрации фрагменты фрески монтируют, применяя заливку пенополиуретаном ППУ-5А или гипсом, однако в последнем случае происходит значительное увеличение массы фрагмента.

Предложено укреплять фрески на лессовой основе в раскопе 5%-м раствором акрилового сополимера БМК-5 в смеси органических растворителей ксилол – ацетон – этилацетат. Поскольку выпускаемый промышленностью сополимер БМК-5 имеет молекулярную массу значительно более высокую, чем ПБМА-НВ, для реставрации пористых материалов можно применять только низкоконцентрированные растворы БМК-5. Раствор БМК-5 наносят на поверхность фрески кистью 6–10 раз. После каждой пропитки фрагменты закрывают полиэтиленовой пленкой на 10–15 мин, чтобы при медленном впитывании раствора не образовывалась на поверхности полимерная пленка. По окончании укрепления фрагменты выдерживают под полиэтиленовой пленкой в течение 1–2 ч, а затем сушат на воздухе в течение 24–48 ч. При такой методике не только укрепляется красочный слой, но и сохраняются цвет и фактура живописи. Перед снятием со стен раскопа фрески заклеивают водным раствором ПВС с добавлением мучного клея или Na-КМЦ. Фрески снимают со стен тонким слоем. Дальнейшую обработку проводят в лаборатории. При использовании БМК-5 исключается продолжительная двухсторонняя пропитка, вымачивание с целью удаления водорастворимых солей.

Перспективным, по-видимому, является применение в консервации фресок на лессовой штукатурке растворов фторсодержащих и кремний-органических полимеров.

2.5. ТЕМПЕРНАЯ ЖИВОПИСЬ НА ДЕРЕВЕ И ПОЛИХРОМНАЯ ДЕРЕВЯННАЯ СКУЛЬПТУРА

Темперная живопись — иконы — занимает особое место в русском искусстве. Своеобразная манера письма, технология приготовления красок и основы для живописи выделяют иконы в особую группу предметов музейного хранения. Полихромная деревянная скульптура, деревянные резные иконостасы и другие предметы светского и церковного интерьера имеют общую основу — дерево и традиционные технологии нанесения красок.

Технологическая традиционность древнерусской станковой живописи обусловила неизменность приемов ее реставрации и ограниченность реставрационных материалов.

Икону писали исключительно на дереве. Доску несколько раз проклеивали жидким клеем, накладывали паволоку (холстину), затем левкасили. Левкас — иконный грунт, получаемый путем многократного нанесения слоев животного (осетрового, мездрового и др.) клея и смеси клея с мелом или гипсом. Каждый последующий слой наносили на полностью высохший и отшлифованный предыдущий. По разглаженному грунту наносили рисунок древесным углем, затем по контуру рисунок обводили „чернилом". Живописи предшествовало золочение, поэтому места, предназначенные на иконе под золото, „вохрили" (т.е. покрывали охрой) и прокладывали ленточки золота на клей. После золочения приступали к работе красками, разведенными на яичном желтке с водой. Готовое изображение покрывали несколько раз лаком.

С древнейших времен в иконописи использовали традиционные пигменты, в основном естественного происхождения: свинцовые белила, охру, киноварь, сурик, бакал, чернень, прозелень, ярь-медянку, малахит, лазорь (позднее — берлинскую лазурь), ультрамарин, индиго, шафран, аурипигмент.

На протяжении многих столетий на Руси иконы писали в технике желтковой темперы (яичная темпера или просто темпера). Вообще темпера — живопись красками, в которых пленкообразующим веществом чаще всего является эмульсия яичного желтка в воде; существуют темперные краски на основе растительных или животных клеев (иногда с добавлением масла или масляных лаков), казеина. Последние пленкообразователи не типичны для иконописи.

2.5.1. РАСТВОРИТЕЛИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТИ ИКОН, СНЯТИЯ ЗАПИСЕЙ

Защитные покрытия на иконах могут состоять из олифы, белковых слоев, масляных и смоляных лаков. За многие годы существования икон покрытия оказываются сцементированными с пылевыми загрязнениями и копотью. Этот слой вместе с потемневшей олифой иногда полностью скрывает изображение. Потемневшие, частично разрушенные и загрязненные защитные покрытия необходимо удалить, причем проводить эту операцию следует таким образом, чтобы часть защитной пленки сохранилась на поверхности красочного слоя.

Процесс расчистки древнерусской живописи состоит из двух стадий: размягчения и удаления. Для размягчения олифных и лаковых пленок прежде достаточно широко использовали нашатырный спирт и уксусную кислоту. В настоящее время применение этих реагентов в реставрации древнерусской темперной живописи категорически запрещено. Хорошие результаты в ряде случаев дают хлорированные углеводороды, однако высокая токсичность ограничивает применение таких эффективных растворителей, как хлороформ и дихлорэтан.

В настоящее время для расчистки икон используют спирты (этиловый, бутиловые, изопропиловый, изоамиловый, циклогексанол), эфиры, кетоны и их смеси. Особо следует отметить циклогексанол, который обладает замедленной растворяющей способностью, но достаточно хорошо растворяет масла, жиры, смолы, окисленные пленки олифы. Добавление циклогексанола к различным смесям растворителей заметно активизирует их растворяющую способность. Простые эфиры – метилцеллозольв и этилцеллозольв – имеют низкую летучесть и хорошую растворяющую способность. Метилцеллозольв растворяет все мягкие смолы (кроме даммары), достаточно свежие пленки олифы; не растворяет жиры, масла, воск, не вызывает их набухание, что облегчает механическую расчистку. Этилцеллозольв обладает более широким спектром действия и растворяет практически все смолы, воски, масла, жиры, парафин. Эти два растворителя применяют при расчистке икон как индивидуально, так и в смесях с другими растворителями. Формальгликоль, этилацетат, амилацетат и другие сложные эфиры входят в состав многих смесевых растворителей.

Ацетон и метилэтилкетон хорошо растворяют канифоль, копал, манилу, сандарак, размягчают пленки олифы; не растворяют даммару, мастикс, шеллак, элеми. Циклический кетон циклогексанон хорошо растворяет природные смолы, несколько хуже даммару и шеллак. Застарелые, окисленные пленки олифы в циклогексаноне хорошо набухают, что облегчает их механическое удаление.

В реставрационной практике находят применение алициклические углеводороды – тетралин и декалин, ароматические углеводороды – бензол, толуол, ксилол. Эти растворители, вызывающие набухание застарелых пленок олифы и масляных лаков и растворяющие многие

смолы, масла, жиры, непременно входят в состав большинства смесевых растворителей.

Широко применяют в реставрации терпеновые углеводороды – скипидар и пинен, которые хорошо растворяют смолы, жиры, масла, воски. Реже используют алифатические углеводороды – бензин и уайт-спирит. Эффективными растворителями масел, жиров, восков и смол являются хлорированные углеводороды – тетрахлорметан (четыреххлористый углерод), дихлорэтан, тетрахлорэтилен, метиленхлорид.

Широко применявшийся ранее для расчистки сильнозагрязненных, потемневших от копоти икон диметилформамид в настоящее время, как правило, используется только в смесях с другими растворителями и лишь при расчистке позолоты применяется самостоятельно.

Приступая к расчистке икон, проводят пробы с простейшими индивидуальными растворителями: этиловым спиртом и пиненом. Если олифная пленка противостоит действию этих растворителей, то можно воспользоваться метилцеллозольвом.

Защитные лаковые пленки на различных иконах или над разными красками одной иконы претерпевают разные изменения в процессе старения, поэтому подбор растворителя или смеси растворителей всегда проводится эмпирически.

Оптимальными средствами удаления защитных пленок на белковой основе являются водные растворы ПАВ с добавлением протеолитических ферментов. Хорошо зарекомендовала себя смесь 0,5 % додецилсульфоната натрия и 0,5 % протеазы в воде. Теплый компресс (30–35 °С) за 25 - 30 мин размягчает защитную белковую пленку, после чего она легко удаляется механическим способом.

Для снятия записей можно применять все перечисленные растворители, но при этом необходимо учитывать природу пленкообразователей и их взаимодействие с входящими в краску пигментами.

Поновления, дополнения, записи на иконах обычно выполнялись по слою промежуточной потемневшей олифы с использованием в качестве пленкообразующих яичного желтка, масел или клеев. В различных местах встречаются записи красками на основе камедей, бальзамов, крахмально-белковых (мучной клей) пленкообразователей. Такие записи удаляют с помощью органических растворителей, причем промежуточный слой олифы размягчается при воздействии растворителя через запись, необходимо увеличить только время действия компресса.

2.5.2. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РАССЛОЕНИЯ ТЕМПЕРНОЙ ЖИВОПИСИ

Поздние записи на древних иконах, скрывающие первоначальную (авторскую) живопись, как правило, представляют собой малохудожественные поделки, которые обычно при расчистке и реставрации удаляют. Однако иногда поздняя запись является высокохудожественным произведением искусства, лежащим поверх первоначальной живописи. В этом случае при реставрации возникает необходимость разделения этих двух произведений. Разделение невозможно осуществить, если два произведения,

выполненные красками на основе одного и того же пленкообразователя, лежат непосредственно друг на друге без промежуточного разделяющего слоя.

Отделить запись от более древнего изображения и сохранить ее путем монтажа на новую основу можно в следующих случаях:

1) масляная запись лежит на промежуточном слое лака или олифы, покрывающем первоначальную темперную живопись;

2) масляная запись лежит непосредственно на первоначальной темперной живописи без промежуточного слоя олифы или лака;

3) темперная запись лежит на промежуточном слое олифы или лака.

Подбор растворителей для размягчения слоя записи и ослабления связи с промежуточным слоем осуществляется пробами на отдельных участках. Для размягчения слоя живописи следует подбирать растворители с низкой летучестью, а обработку предпочтительно проводить не жидкими растворителями, а их парами.

Отслоение записей под силу только реставраторам высокой квалификации с большим опытом работы, поэтому далее описывается не столько технология этой операции, сколько вещества для ее выполнения.

Для размягчения слоя записи пригодны многие индивидуальные или смесевые растворители. Хорошие результаты дает смесь, состоящая из 15 ч. формальгликоля, 15 ч. ацетона, 30 ч. толуола, 30 ч. этилового спирта, 5 ч. изоамилового спирта и 5 ч. уксусного ангидрида (по объему). Находят применение и более простые композиции растворителей, например смесь пинена с этиловым спиртом (1 : 2) или метилцеллозольв. В некоторых случаях в растворители вводят ПАВ. Обработка парами выбранного растворителя длится от нескольких минут до 2–3 ч.

Затем на размягченный слой записи накладывают предварительно приготовленную пленку ПВБ, содержащего 25–30% малолетучего пластификатора – триэтиленгликольди-2-этилгексаната ТЭГ-28 ($T_{кип}$ = 190 °С) или бутилбензилфталата ($T_{кип}$ = 220 °С). Пленка достаточно прочно соединяется с поверхностью записи в результате частичного растворения ПВБ.

Пластифицированные пленки ПВБ для профилактических заклеек при отслоении записи готовят следующим образом. Навеску ПВБ тщательно перемешивают с пластификатором, взятым в количестве 30% к массе сухого полимера, и выдерживают в течение 24–48 ч. Затем вновь перемешивают массу, вводят в нее необходимое для получения 8%-го раствора количество растворителя (этилового спирта или смеси равных объемов этилового спирта и ацетона) и снова перемешивают до полного растворения полимера. Из полученного раствора на натянутой полиэтиленовой пленке отливают пленки ПВБ, которые после испарения растворителя разрезают на куски необходимых размеров. Заготовленные таким образом пленки ПВБ в течение нескольких месяцев сохраняют высокую эластичность и растворимость.

После отслоения полученные фрагменты записи монтируют на заранее подготовленную основу – загрунтованную доску. Для монтировки отслоенных фрагментов можно применять раствор ПВС, высыхание которого происходит медленно, что позволяет расправить наклеиваемые фрагменты и уточнить их положение, а также 25%-ю дисперсию сополимера ВА-2ЭГА. Пленку ПВБ с поверхности живописи, наклеенной на но-

вое основание, удаляют либо механическим способом, либо растворяя ее этиловым спиртом.

Завершающая работа над раскрытой первоначальной живописью заключается в дополнительной расчистке от олифы и загрязнений, укреплении при необходимости осетровым или кожным клеем и проведении других необходимых операций.

2.5.3. СРЕДСТВА ДЛЯ БОРЬБЫ С ДЕРЕВОРАЗРУШАЮЩИМИ НАСЕКОМЫМИ

Произведения станковой темперной живописи попадают в музеи из различных мест, часто из заброшенных, не эксплуатируемых зданий, где высока возможность поражения произведений биоразрушителями. Некоторые насекомые, разрушающие древесину, встречаются и в эксплуатируемых помещениях, например, домовой и мебельный точильщики развиваются преимущественно в сухой древесине. Жуки-усачи, или дровосеки, долгоносики и другие насекомые могут поражать и влажную древесину.

Предложены различные способы борьбы с дереворазрушающими насекомыми. Довольно широко применяемый способ вымораживания личинок насекомых далеко не всегда позволяет полностью избавиться от них.

Надежным способом уничтожения насекомых является фумигация – обработка дерева газообразными сильнодействующими инсектицидами. Обработку икон проводят в специальных герметичных камерах. Высокая проникающая способность газообразных препаратов позволяет уничтожать личинки насекомых во всей толще доски. Из фумигантов для борьбы с насекомыми и грибами чаще всего используют метилбромид, этиленоксид и их смеси; иногда применяют и синильную кислоту. В некоторых установках эти препараты вводят в камеру вместе с инертным носителем – азотом, углекислым газом. Как правило, суточная выдержка пораженных экспонатов в фумигационной камере приводит к полной ликвидации насекомых, их личинок и кладок яиц, грибов и их спор. Недостатком способа фумигации является временный характер защитного действия. Так как фумиганты полностью и быстро удаляются из древесины при проветривании камеры после обработки, возможно повторное заражение древесины.

Поэтому для борьбы с насекомыми в деревянном основании икон, деревянной резьбе и скульптуре применяют ряд препаратов длительного действия. Так, для борьбы с жуками-точильщиками используют ДДТ. Для пропитки досок икон применяют 5–7 %-й раствор ДДТ в скипидаре, причем последний также оказывает токсическое действие на личинки жуков. Широким спектром действия обладает ПДБ. Обработку икон парами ПДБ можно проводить в полиэтиленовых мешках, можно пропитывать древесину 3–5 %-м раствором ПДБ в этилацетате.

Достаточно эффективны для борьбы с насекомыми 5–7 %-е растворы гексахлорциклогексана (гексахлоран, линдан, гаммексан) в ароматических или хлорированных углеводородах.

Большую группу инсектицидов составляют фосфорорганические соединения – хлорофос, дихлофос, карбофос. Эти препараты хорошо растворимы в спиртах, ароматических углеводородах. Выпускается несколько товарных форм этих препаратов. Однако применение высокотоксичных хлорорганических и фосфорорганических инсектицидов в музейной практике следует ограничивать.

Наиболее перспективны для реставрационных целей пиретроиды – синтетические аналоги пиретрина, получаемого из цветков далматской ромашки и некоторых других растений. Эти вещества парализуют насекомых, но не поражают млекопитающих. Нормы расхода синтетических пиретроидов в 5–10 раз ниже, чем наиболее употребляемых фосфорорганических и хлорорганических инсектицидов. Например, инсектицидная активность перметрина примерно в 100 раз выше, чем у ДДТ, при их одинаковой дозировке.

Для борьбы с многими насекомыми-вредителями может быть рекомендован 0,5%-й раствор неопинамина (тетрагидрофталимидометиловый эфир хризантемовой кислоты) в ацетоне, этиловом спирте или керосине. Однократная пропитка древесины не только приводит к гибели личинок насекомых, но и создает надежную защиту материала от повторного заражения насекомыми в течение 6–8 мес. Выпускаемые отечественной промышленностью перметрин и циперметрин используются для борьбы с насекомыми и их личинками в виде 0,5–1,0%-х растворов в этиловом или изопропиловом спирте.

В зарубежной практике находят применение различные готовые формы инсектицидов, например рипкорд – 10%-й раствор циперметрина в ксилоле.

Для борьбы с грибными и бактериальными поражениями на иконах наиболее широко применяются антисептики из группы четвертичных аммониевых оснований, в частности 1–3%-е спирто-водные растворы катамина АБ. Катамин АБ вводят в состав различных моющих и клеящих композиций. Благодаря поверхностно-активным свойствам он обеспечивает смачиваемость поверхности и в то же время обеззараживает ее.

2.5.4. СОСТАВЫ ДЛЯ УКРЕПЛЕНИЯ ЖИВОПИСНОГО СЛОЯ

Живописный слой может иметь различные нарушения. Вздутия и разрушения за счет коробления основы приводят к изломам и отделению левкаса от доски. Кракелюры не типичны для желтковой темперы, так как краски на основе яичного желтка сохнут медленно, за исключением мест многослойного нанесения охры и свинцовых белил. Шелушения и отставания красочного слоя встречаются обычно на местах, где краски проложены по золоченому фону (плохая адгезия покрытия к металлическому золоту и серебру). Плохо держатся краски и на левкасах, содержащих большое количество масла. Сильно нарушается красочный слой икон при поновлениях, при промывке икон щелоками – киселями или квасом с добавлением золы лиственных деревьев, при нанесении на потем-

невшую олифу слоя свежей олифы, в результате чего разрушенная поверхность старой олифы восстанавливалась и изображение становилось видимым. Со временем олифа вновь темнела, толстый слой ее испытывал сильную усадку и разрушал при этом красочный слой.

Для предохранения красочного слоя и левкаса от повреждений и утрат в начале реставрационных работ на ослабленные участки, участки, имеющие вздутия, кракелюр и другие повреждения, наносят профилактические заклейки. Заклейки изготовляют из тонкой бумаги (папиросной или микалентной), легко пропускающей воду и растворы консервантов и не испытывающей при высыхании и хранении заметных напряжений (усадки). К поверхности их приклеивают обратимыми, т. е. легко повторно растворяющимися в воде, клеями, чаще всего осетровым и кожным. Так как клеи легко поражаются биоразрушителями (бактериями и плесенью), то в их состав вводят 0,2–0,5 % (к массе сухого клея) антисептиков – катамина АБ или нипагина, которые добавляют в теплый раствор клея в виде водно-спиртового раствора. Применение для этой цели пентахлорфенолята натрия в настоящее время исключено из реставрационной практики.

Разрушения левкаса устраняют, вводя внутрь его слоя или под него раствор животного клея. Обычно готовят 20%-й раствор клея, а затем разбавляют его до рабочей концентрации горячей водой. В клей вводят 0,5–1,0% (к массе сухого клея) катамина АБ. Поверхностно-активные свойства катамина АБ способствуют лучшему проникновению клеевого раствора в микротрещины левкаса и красочного слоя. Для пропитки левкаса используют теплый 2,5–3 %-й раствор клея, для подведения клея под левкас с целью его подклейки к основе – (7–8) %-й раствор, который вводят под левкас шприцем, а затем теплым утюжком устраняют деформацию левкаса. При наличии на поверхности красочного слоя и левкаса участков, пораженных плесенью, необходимо эти места предварительно обрабатывать 3–4%-м водно-спиртовым (1 : 1) раствором катамина АБ.

Для укрепления полихромного или позолоченного левкаса на деревянной резьбе и скульптуре кроме животных клеев можно применять тонкие дисперсии акриловых или виниловых полимеров, в частности ВА-2ЭГА и СВЭД, а также эмульсию яичного желтка в воде. Желток размягчает красочный слой и восстанавливает его эластичность, что позволяет расправить его. Содержащиеся в желтке водорастворимые белки подклеивают участки красочного слоя, а высыхающее яичное масло уплотняет и упрочняет эти участки.

2.5.5. СРЕДСТВА ДЛЯ УКРЕПЛЕНИЯ ДЕРЕВЯННОГО ОСНОВАНИЯ ИКОН

Основанием икон в большинстве случаев являются деревянные доски. Естественное старение древесины приводит к ее частичной дегидратации и изменению химического состава. Этот процесс происходит неравномерно, так как с лицевой стороны доска закрыта слоем живописи; наблюдается коробление и выгибание досок. В связи с длительностью сущест-

вования и неоднократными перемещениями (перенос в новую церковь, создание нового иконостаса) иконы могут быть опилены или стесаны по краям или, наоборот, надставлены.

Для выпрямления досок их пропитывают восками, природными смолами (например, шеллаком) или синтетическими полимерами.

Пчелиный воск растворяется в скипидаре, пинене, бензине, уайт-спирите, хлороформе, толуоле, ксилоле. Для пропитки древесины чаще всего используют 10%-е растворы воска в пинене или скипидаре — растворителях, токсичных для различных жуков-точильщиков. Раствор готовят нагреванием навески воска в скипидаре, при охлаждении он приобретает консистенцию вазелина. Для пропитки доску кладут лицевой стороной вниз, прогревают зеркальными лампами и флейцем наносят подгретый состав на нагретую тыльную сторону доски до прекращения впитывания; затем доску снова прогревают. После испарения растворителя и впитывания воска вновь наносят раствор до полного насыщения. Особенно тщательно следует пропитывать торцы досок — места, наиболее опасные для проникновения воды.

Раствор шеллака для пропитки досок готовят, растворяя 500 г отбеленного шеллака в смеси, состоящей из 1 л этилового спирта и 1 л этиленгликоля. На пропитку расходуется 0,2–0,3 л раствора на 1 $дм^2$ доски, поглощающая способность которой зависит от многих факторов, в частности, от степени разрушенности древесины. Приготовленный раствор широкой кистью быстро и равномерно наносят на поверхность доски. Древесина энергично впитывает шеллачный раствор, поэтому операцию нужно проводить непрерывно до прекращения впитывания. Полное выпрямление доски достигается за 12–15 сут обработки, поэтому на ночь обрабатываемую поверхность закрывают влажной тканью и полиэтиленом, чтобы не допустить ее высыхания. Под влажной тканью поверхность иногда становится мутно-белесоватой вследствие неводостойкости лака, поэтому целесообразно пользоваться тканью, смоченной этиленгликолем. В процессе пропитки раствор шеллака заполняет сосуды, поры и клетки высохшей древесины, проникает в ходы, проделанные насекомыми, и слегка раздвигает волокна древесины, выпрямляя доску. Пропитку продолжают до тех пор, пока доска не начнет выгибаться в обратную сторону. В этот момент обработку прекращают, закрепляют доску шпонками и оставляют для медленного высыхания.

Из синтетических полимеров для укрепления деревянного основания икон были испытаны полиуретановые и эпоксидные смолы, мочевино- и меламиноформальдегидные, акриловые и виниловые олигомеры, эфиры целлюлозы (ацетилцеллюлоза, этилцеллюлоза, этилбутилцеллюлоза), эпоксидные и полиэфирные смолы в смеси с полиакрилатами. Однако все эти материалы не получили широкого применения в реставрации икон. Большинство из них плохо проникает в древесину, некоторые дают значительную усадку. Сильно разрушенные доски после пропитки растворами этих полимеров достигали необходимой прочности, но приобретали темную окраску; кроме того, полимеры-консерванты невозможно вывести из древесины (дереставрация).

В зарубежной реставрационной практике для укрепления древесины (полихромная деревянная скульптура, резное дерево, основания икон и другой живописи на дереве) применяют различные акрилаты. Например, древесину пропитывают метилметакрилатом, который после насыщения древесины полимеризуется под действием нагревания или γ-излучения. В результате достигается высокая степень заполнения при хорошем распределении полимера по объему древесины. Широкое применение получил акриловый полимер – Paraloid B-72 в виде 5–10%-го раствора в толуоле (или ксилоле). Использование растворов ПБМА-НВ для пропитки древесины не дает положительных результатов, так как из-за высокой полидисперсности по молекулярным массам не достигается глубокой пропитки, а сам полимер образует эластичные композиты с низкой поверхностной твердостью.

Хорошо зарекомендовали себя сополимеры бутилметакрилата с метакриловой кислотой (БМК-5, 40БМ, 80БМ), которые по сравнению с ПБМА имеют более высокую теплостойкость и достаточную твердость. Древесину пропитывают 3–5%-м раствором сополимера в смеси бутилацетат – ксилол (1 : 1). При этом значительно повышается механическая прочность поврежденной древесины (она достигает 75–80% прочности здоровой древесины), сохраняются ее цвет и фактура, отсутствует усадка, Правильным подбором растворителей можно существенно понизить вязкость растворов сополимеров. Так, вязкость 10%-го раствора сополимера БМК-5 в смеси изопропилового спирта с метилэтилкетоном примерно вдвое ниже, чем у 10%-го раствора в ксилоле. Растворы сополимеров применяют для укрепления не только досок, но и красочного слоя, нанесенного прямо на деревянную основу.

Хорошие результаты достигаются при пропитке основания икон и деревянной скульптуры смесями двух и более полимеров. Получила применение смесь полибутилметакрилата с полиметилфенилсилоксановым лаком КО-921 и полиметилсилазаном МСН-7 (70 : 20 : 10). Высокая адгезия к древесине дает хороший укрепляющий эффект, а наличие кремнийорганического компонента сообщает пропитанной древесине высокую влагозащиту, что снижает вероятность повторного поражения древесины биоразрушителями.

2.6. ЭНКАУСТИКА И ИЗДЕЛИЯ ИЗ ВОСКА

Воск – природный долговечный материал, широко применявшийся для живописи и изготовления художественных изделий. *Энкаустикой* называют живопись красками, связующими которых является воск. Краски готовят смешением воска, смол (даммары или смолы

Таблица 10. Рецептуры реставрационных восковых красок

Масляная краска	Состав связующего, ч. (масс.) на 100 г масляной краски		
	воск	масло	смола (даммара)
Белила	26	4	15
Парижская синяя	46,7	3,3	20
Изумрудная	29	4	25
Кобальт синий	29	4	20
Краплак	46,7	3,3	20
Кадмий красный	29	4	15
Кадмий оранжевый	16	2	10
Стронциановая желтая	30	2,6	25
Охра светлая	29	4	15
Английская красная	25	3,3	20
Ультрамарин	46,7	3,3	20
Кобальт фиолетовый (светлый)	46,7	10,0	25
Сажа газовая	46,7	3,3	20
Слоновая кость	37,4	2,6	60

хвойных деревьев), масел (льняного, хлопкового, орехового, кедрового и др.) и различных пигментов, которые добавляют в сплавленную композицию воска, смолы и масла при интенсивном перемешивании. При создании картин твердые краски наносят на разогретую поверхность специальной лопаточкой одинаковыми мазками. Иногда применяют смеси в расплавленном состоянии, что позволяет смешивать несколько красок и получать различные оттенки каждого цвета. В этом случае смеси наносят кистью, после окончания работы картину оплавляют, поднося к ней источник нагревания (лампу, нагретый утюг, жаровню и др.). Оплавление ведут послойно для лучшего соединения мазков. Когда поверхность картины становится монолитной, ее полируют мягкой тканью.

Наибольшую известность из энкаустических произведений получили фаюмские портреты. Они написаны в Среднем Египте в Фаюмском оазисе между I и III веками новой эры, хорошо сохранились, но в некоторых случаях требуют реставрации. Сложность реставрации энкаустики заключается в том, что воск растворяется в большинстве органических растворителей, и укрепляющие растворы могут вызвать деформацию портретов. Для реставрации применяют пасту воска с даммарой в скипидаре или раствор ПБМА-НВ в ацетоне или ксилоле. Пользоваться этими составами надо с предельной осторожностью, чтобы не повредить портрет. Можно применять растворы растительных или животных клеев в растворителях, не действующих на воск, красители и пигменты, – воде, этиловом спирте. В табл. 10 приведены рецептуры некоторых красок, применяемых для восполнения утрат в произведениях, которые выполнены восковыми красками.

Для сохранения каменных, металлических, деревянных произведений искусства их покрывали тонким слоем смеси из пунического воска и масла – смесь „ганозис". В Древней Греции ганозисом называли метод

нанесения воско-масляной смеси для предохранения скульптуры из камня. Скульптуру предварительно нагревали и растирали размягченный воск по ее поверхности мягкими тканями. Такой предохраняющий слой не изменялся в течение столетий, выдерживая температурно-влажностные перепады, когда произведения находились на открытом воздухе.

В настоящее время ганозисом принято называть и метод нанесения, и воскосмоляную композицию, которую распределяют по поверхности при повышенной температуре. Произведение, например мраморную скульптуру, нагревают до 80–200 °С, обрабатывают брикетом ганозиса, а затем полируют. Ниже приведен примерный состав ганозиса, ч. (масс.):

Воск	60–90	Натуральная льняная олифа	1–3
Льняное масло	8–20		
Хлопковое масло	1–12		

Компоненты размешивают при нагревании в течение 15–30 мин, охлаждают и разрезают на брикеты.

Применение ганозиса в реставрации требует крайней осторожности. Особенно осторожно следует нагревать произведение, не допуская его деформации или порчи.

2.6.1. СОСТАВЫ И ЛАТЕКСЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОСКОВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Процесс очистки восковых поверхностей, особенно если они имеют тонкий рельеф, сложен. Не всегда удается механическое снятие пыли мягкими кисточками, так как пыль иногда „въедается" в воск. Протирание поверхности смывками с ПАВ или спиртом сложно и требует большой осторожности. Наиболее эффективно в этом случае удаление загрязнений пленкообразующими растворами полимеров или латексов. Используют полимеры, которые образуют мягкие и прочные пленки. Их иногда пластифицируют и придают им антиадгезионные свойства добавлением, чаще всего, глицерина в количестве 10% к массе полимера. Были предложены следующие очищающие смеси:

	Массовая доля твердого вещества, %	Состав спирто-водной смеси
Поливинилбутираль		
ПВБ КА	5	90 : 10
ПВБ-35	5	70 : 30
Сополимер этилена с виниловым спиртом (СЭВС)	5	70 : 30
Полиамид ПА-548	3	90 : 10
Дисперсия сополимера винилацетата с дибутилмалеинатом	10	Вода

Добавление воды в растворитель для полимеров полностью исключает их воздействие на восковую поверхность.

Пленкообразующий раствор наносят на экспонаты из воска и после испарения растворителя снимают пленку вместе с адсорбированными на ней частицами загрязнений. Такая обработка вполне безопасна. В случае необходимости ее можно повторять. Дополнительной промывки не требуется.

2.6.2. РАСТВОРИТЕЛИ И СОСТАВЫ ДЛЯ СКЛЕИВАНИЯ ФРАГМЕНТОВ И ВОСПОЛНЕНИЯ УТРАТ

Растворимость воска в большинстве органических растворителей затрудняет реставрационные работы. Традиционно для склеивания фрагментов изделий из воска применяют скипидар, растворимость воска в котором не превышает 8 %, или воскоскипидарные пасты. Можно пользоваться также хлороформом, который при смачивании поверхности не успевает проникнуть в глубь воскового слоя, так как быстро испаряется.

Значительно снижается опасность повреждения воска при использовании для реставрационных работ растворов полимеров в этиловом спирте – растворителе, инертном по отношению к воску. Применяют 3–5 %-е растворы ПВА и ПВБ. Подбирают полимеры такой молекулярной массы, чтобы они при этой концентрации давали подвижные растворы. На склеиваемые фрагменты изделий из воска наносят мягкой кистью полимерный раствор. Иногда, чтобы получить клеящий слой, раствор приходится наносить 2–3 раза. Фрагменты соединяют, удаляют избыток клея и оставляют их до испарения спирта. Метод безопасен и надежен, клеевой шов малозаметен.

Для восполнения утрат на произведениях из воска применяют нагретый воск. Мелкие трещины осторожно мастикуют слегка размягченным воском. Если утраты значительны, то фрагменты изготовляют из воска и приклеивают спиртовыми растворами полимеров.

2.6.3. СОСТАВЫ ДЛЯ РЕСТАВРАЦИИ СКУЛЬПТУРЫ ИЗ ВОСКА

Известны старинные рецептуры смесей для скульптурных работ по воску, например, ч. (масс.):

Желтый воск	100	Венецианский терпентин	17
Осажденный болюс	72,5	Свиное сало	6,5

Компоненты сплавляют и сплав продолжительное время разминают под водой. Для получения черного воска к желтому добавляют графит. При введении кармина, растертого с тунговым или другим высыхающим маслом, воск окрашивается в красный цвет. Иногда вместо кармина применяют смесь киновари с суриком (1 : 1).

Для скульптуры используют и воскосмоляные смеси, например, ч. (масс.):

Желтый воск	8	Бесцветная канифоль	4
Свиное сало	8	Венецианский терпентин	2

Для придания цвета в композицию вводят природные красители, например, индиго – для получения синего цвета, ярь-медянку в виде мелкодисперсного порошка – для получения зеленого цвета.

Для тонких работ рекомендуют следующие композиции, ч. (масс.):

Отбеленный воск	3	Отбеленный воск	100
Венецианский терпентин	5	Свиное сало	13,2
Свиное сало или тунговое масло	Немного	Смола	13,2

В композиции добавляют пигменты или органические красители.

Количество вводимого свиного сала и вид смолы строго не регламентируются. Соотношение компонентов зависит от твердости модели.

2.6.4. ПОДГОТОВКА ВОСКА ДЛЯ РЕСТАВРАЦИОННЫХ ЦЕЛЕЙ

Пчелиный воск с глубокой древности интересовал живописцев и скульпторов. Он обладает пластичностью, постоянством свойств во времени, удобством для работы.

Перед использованием воск очищают от загрязнений, расплавляя его в горячей воде при интенсивном перемешивании. После охлаждения в нижней части расплава собираются загрязнения, которые удаляют механическим путем. Очищенный воск высушивают в расплавленном состоянии.

Для ряда художественных работ требуется отбеленный воск. В античные времена для отбеливания воск в виде тонких стружек в течение нескольких месяцев выдерживали на солнце. В настоящее время отбеливание проводят с использованием окислителей – пероксида водорода, дихромата калия, перманганата калия.

При отбеливании пероксидом водорода воск в тонких стружках на несколько суток помещают в 5–30%-й раствор пероксида водорода. Поддерживают температуру 50 °С.

При отбеливании дихроматом калия (либо перманганатом калия или натрия) 500 г воска кипятят в смеси 50–75 г дихромата калия, 225–375 мл воды и 75–100 г концентрированной серной кислоты до тех пор, пока он не приобретет сине-зеленый цвет. Жидкость сливают, а твердое вещество промывают водой и изготовляют из него ленты, которые окончательно отбеливают при выдержке на солнечном свету.

Предложено также при отбеливании воска использовать гипохлорит натрия или калия в присутствии серной кислоты, смесь нитрата калия или натрия и серной кислоты – так называемая нитратная отбелка.

Можно рекомендовать продолжительный, но щадящий метод отбеливания воска, при котором воск в расплавленном состоянии при 100–150 °С и толщине слоя 3–5 мм облучают в течение 90 ч ртутными лампами. Отбеливание происходит равномерно по всему объему воска. Отбеленный воск имеет высокое качество, температура плавления его после отбеливания снижается на 4–6 °С.

Пунический воск отличается от обычного температурой плавления – она на 3–5 °С выше.

Пунический воск (его температура плавления на 3–5 °С выше, чем у обычного) получают по двум следующим методикам.

1. 100 г неочищенного воска, 500 мл морской воды, 3 г карбоната натрия, 1 г бикарбоната натрия кипятят в течение 2 ч. Затем смесь выливают в емкость с холодной водой; при этом выделяется воск, который сушат на солнце в течение 20 сут. Такую обработку повторяют 2–3 раза, промывают воск водой, растирают его на тонкие полоски и сушат.

2. 100 г очищенного воска расплавляют в 1 л горячей воды, приливают к нему раствор 20 г карбоната калия (поташа) в небольшом количестве воды и перемешивают. Образующуюся через некоторое время эмульсию нагревают до температуры кипения при перемешивании. Воск выделяется на стенках сосуда. Его помещают в емкость с 5 л морской воды и кипятят снова. Обработку повторяют несколько раз. Затем воск промывают от солей и сушат под вакуумом для предотвращения потемнения.

Глава 3

ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В РЕСТАВРАЦИИ КАМНЯ

3.1. СКУЛЬПТУРА ИЗ КАМНЯ В МУЗЕЯХ И НА ОТКРЫТОМ ВОЗДУХЕ

Мрамор, известняк, гранит, песчаник, керамика, гипс – эти и другие каменные материалы с древнейших времен применялись для создания скульптур, облицовки архитектурных сооружений. В зависимости от условий, в которых находятся памятники, меняются характер и скорость разрушения этих материалов, их загрязнение, а следовательно, и технология их консервации и реставрации.

Каменные материалы на открытом воздухе в условиях промышленного города под действием физических и химических агентов постепенно разрушаются. К физическим воздействиям относятся температурно-влажностные перепады, абразивный износ переносимыми ветром частицами, к химическим – присутствующие в воздухе реакционноспособные по отношению к карбонатам соединения (оксид серы, диоксид азота, хлороводород, диоксид углерода и др.). В результате этих воздействий меняется внешний вид памятников, появляется пористость верхнего слоя, трещины. Поверхность впитывает воду из воздуха, что при смене температур способствует дополнительному разрушению материала. Сажа, копоть, грязь оседают на памятниках, проникают в поры и трещины, глубина которых достигает 1,5 мм и более. Очень сложно снять продукты жизнедеятельности бактерий, покрывающие скульптуру темными пятнами. Удаление загрязнений, часть которых приводит к деформации памятника, представляет значительные трудности, а иногда их снять невозможно.

Процесс реставрации каменных изделий состоит из нескольких стадий, последовательность которых может изменяться в зависимости от состояния объекта: а) снятие загрязнений; б) укрепление, мастиковка трещин, дополнение утраченных частей; в) защита от дальнейшего разрушения.

Очищающие средства должны действовать только на загрязнения и быть инертными по отношению к материалу скульптуры. Если скульптура разрушается при прикосновении, то перед снятием загрязнений его укрепляют. Однако такое укрепление нежелательно, так как еще более осложняет удаление загрязнений.

3.1.1. СОСТАВЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТИ КАМЕННОЙ СКУЛЬПТУРЫ

Растворы и пасты. Загрязнения, находящиеся на поверхности деструктированного мрамора, не поддаются удалению с помощью обычных водных промывок с применением мыла или ПАВ. Хорошие результаты дает обработка мрамора смывкой ВЭПОС следующего массового состава, %:

Бензин	46	Гидрофобизирующая жидкость ГКЖ-94	1,5
Парафин	5		
Олеиновая кислота	2,5	Морфолин	0,5
		Вода	44,5

Эту смывку применяют довольно широко, но она действует только на те загрязнения, которые растворяются или набухают в органических растворителях.

В течение многих лет загрязнения, стойкие к обычным моющим средствам, удаляли с поверхности мрамора с помощью кислот. Кислоты можно использовать лишь тогда, когда допускается разрушение верхнего покрытого загрязнениями слоя мрамора. При этом происходит изменение фактуры мрамора и его частичная утрата. Применяют кислоты: соляную, серную, плавиковую (фтороводородную). Наименьшее повреждение мрамору наносит плавиковая кислота, которая взаимодействует с кремнеземом, присутствующим в загрязнениях, и разрыхляет их. Однако плавиковая кислота реагирует и с карбонатом кальция, что приводит к изменению и ослаблению поверхности мрамора. Вместо плавиковой кислоты для обработки поверхности мрамора можно пользоваться раствором фторида аммония, а также смывкой ФА – водным 5–30 %-ным раствором фторида аммония с добавлением ПАВ (ОП-7 и др.).

Для очистки камня довольно успешно применяют комплексоны, в основном трилон Б. Иногда используют пасту, содержащую трилон Б, в состав которой входят также гидрокарбонат аммония, гидрокарбонат натрия, Na-КМЦ, антисептик, вода. Пасту наносят на поверхность скульптуры и выдерживают до высыхания (от нескольких часов до 2 сут). Затем пасту счищают смоченными водой щетками. Загрязнения органического характера при этом не удаляются, но в некоторой степени сорбируются пастой. Недостатком этого способа является способность трилона Б переводить в растворимое в воде состояние не только часть неогранических солей, загрязняющих поверхность, но частично кальций из мрамора или известняка.

Перед реставрацией скульптур, найденных при археологических раскопках, часто с них необходимо удалить карбонатные наслоения. Для промывки скульптуры используют дистиллированную воду с добавкой этилового спирта (или) 1–2 % аммиака, ПАВ – детского мыла, ОП-7, ОП-10 и др. При промывках античной скульптуры необходимо использовать минимальное количество воды, чтобы исключить ее попадание в мелкие трещины.

Смывки ВЭПОС, ФА для промывки античной скульптуры применять не рекомендуется, так как их компоненты недостаточно инертны по отношению к мрамору и известняку. Кроме того, ВЭПОС, вследствие присутствия в ее составе олеиновой кислоты, со временем может вызывать потемнение скульптуры.

Для удаления пятен оксидов железа (ржавчины) с поверхности мрамора применяют растворы щавелевой, плавиковой, лимонной, ортофосфорной кислот. Обработку следует проводить осторожно, чтобы кислота

не проникала в глубь мрамора, однако полировка поверхности при этом все же нарушается в результате образования соответствующих кальциевых солей. Поэтому применение этих кислот допускается только в крайних случаях; использование соляной и серной кислот вообще не допускается, так как они вызывают разрушение карбонатных пород. Пятна ржавчины можно удалить осторожным воздействием трилона Б. Наиболее безопасным считается обесцвечивание пятен оксидов железа 15%-м раствором цитрата натрия (лимоннокислого натрия); обработку проводят или наложением компрессов из ваты или марли.

Пятна оксида меди (зеленые пятна) удаляют наложением пасты, состоящей из 1 ч. (масс.) хлорида аммония, 4 ч. (масс.) талька и 25%-го раствора аммиака. Пасту выдерживают до высыхания, при этом пятно постепенно обесцвечивается.

Пятна от плесени, лишайников, чернил удаляют с помощью этилового спирта или слабого раствора аммиака. Иногда применяют окислители — 2%-й раствор хлорамина Т или 6%-й раствор пероксида водорода.

Пятна от смол, масел, канифоли, битума, шеллака, воска удаляют, обрабатывая поверхность мрамора органическими растворителями.

Применяют как индивидуальные растворители (спирты, кетоны, алкановые и ароматические углеводороды, сложные и простые эфиры), так и их смеси. Обычно на пятно накладывают смоченные растворителем ватные тампоны или пасты, полученные при смешении растворителей с инертными веществами — мелом, тальком, крахмалом. Для замедления испарения растворителей обрабатываемую поверхность покрывают полизтиленовой или лавсановой пленкой.

Пленкообразующие полимерные растворы и латексы. Эффективный и безопасный метод удаления загрязнений с поверхности скульптуры из различных материалов — нанесение пленкообразующих растворов полимеров или латексов. Раствор полимера или латекс наносят на очищаемую поверхность и оставляют до испарения растворителя. Иногда на слой очищающей жидкости накладывают вату или марлю для более удобного снятия пленки. После испарения растворителя пленку снимают вместе с адсорбированными на ней загрязнениями. При таком методе исключается необходимость в механической обработке поверхности скульптуры щетками или тампонами, а проникновение растворителей в поры материала сводится до минимума. Кроме того, адсорбционное воздействие полимерной пленки равномерно распределяется по всей поверхности.

Используемые для этой цели полимеры должны отвечать следующим требованиям:

1) химическая инертность по отношению к материалу скульптуры (отсутствие в полимере групп, способных взаимодействовать с материалом);

2) растворимость в наиболее широко используемых растворителях;

3) способность совмещаться с химически инертными пластификаторами;

4) возможность получения раствора полимера такой вязкости, чтобы он не стекал с вертикальной поверхности очищаемой скульптуры;

5) способность образовывать достаточно гибкие пленки, благодаря чему исключается опасность разрушения непрочной поверхности камня;

6) низкая адгезия к материалу скульптуры, обеспечивающая возможность легкого удаления пленки;

7) прочность пленок, достаточная для снятия их без разрывов;

8) структура и молекулярная масса полимера, исключающая его проникновение в поры камня.

Этим требованиям в наибольшей степени удовлетворяют водорастворимые высокомолекулярные полимеры – Na-КМЦ и ПВС. Их применяют в виде водных растворов с содержанием полимера 5–30% (в зависимости от молекулярной массы). При растворении полимеров для пластификации пленок, а также для снижения их адгезии к камню в воду добавляют глицерин или полигликоли, например, полиэтиленгликоль ПЭГ-9 в соотношении вода : многоатомный спирт 90 : 10 или 70 : 30. Количество вводимого пластификатора зависит от прочности поверхности, которую нужно очистить, и увеличивается для ослабленных материалов. Если в загрязнениях присутствует копоть, то в раствор вводят 10–15% этилового спирта или 5–10% аммиака (25%-го раствора). Ниже приведен массовый состав пленкообразующего раствора Na-КМЦ, ч.:

Na-КМЦ	5–10
Глицерин	5–30
Вода	60–90

Скорость образования пленок зависит от условий, в которых осуществляется сушка нанесенных растворов, продолжающаяся от нескольких часов до 2 сут.

Если загрязнения не удаляются при действии пленок, образованных из водных растворов полимеров, то применяют 3–5%-е пленкообразующие растворы полимеров в органических растворителях, например, растворы ПВБ или полиамида П-548 в этиловом спирте. В качестве пластификатора и антиадгезионной добавки в растворы вводят глицерин (до 10% к массе полимера).

Очень трудоемкий процесс – удаление смеси карбонатных и сульфатных наслоений со скульптуры из мрамора и известняка, найденной при археологических раскопках. Чаще всего применяют механический способ – наслоения постепенно удаляют скальпелем. Можно наносить на эти наслоения водные растворы пленкообразующих карбоксилсодержащих полимеров – ПМАК, сополимера метакриловой кислоты с метакрилатом натрия (1 : 3), сополимера стирола с малеиновой кислотой и малеинатом натрия (2 : 1 : 1), стиромаля – сополимера стирола с малеиновым ангидридом. Для более мягкого действия на поверхность часть карбоксильных групп полимеров нейтрализуют гидроксидом натрия или магния до pH раствора 4,5–5. Молекулярная масса полиакрилатов должна быть по возможности невысокой – степень полимеризации 300–400.

Из латексов пленкообразующих полимеров используют латекс ПВА или сополимера винилацетата с дибутилмалеинатом.

3.1.2. СОСТАВЫ ДЛЯ УКРЕПЛЕНИЯ ОСЛАБЛЕННОЙ СТРУКТУРЫ КАМНЯ

После снятия загрязнений находящиеся на открытом воздухе или в музеях изделия из камня необходимо предохранить от разрушения, а если они ослаблены, то и укрепить. Применяют либо поверхностную защиту от внешних воздействий, либо введение в поры камня консервирующих и гидрофобизирующих веществ, которые способствуют также повышению прочности материала.

Для защиты поверхности предложено несколько способов. Так, находит применение способ защиты скульптуры, называемый флюатированием. При этом способе мрамор обрабатывают раствором кремнефторида, магния, цинка или алюминия:

$$MgSiF_6 + 2CaCO_3 \longrightarrow 2CaF_2 + MgF_2 + SiO_2 + CO_2.$$

Образующийся при этом кремнезем, находясь в порах мрамора, увеличивает плотность поверхностных слоев, однако внешний вид произведения изменяется. К тому же вновь образованные соединения отличаются по физическим свойствам от мрамора, поэтому при температурно-влажностных перепадах происходит их отслаивание – разрушение скульптуры.

Традиционной еще с древних времен является обработка мрамора отбеленным воском. Скульптуру нагревают и наносят на нее 10%-й раствор воска в скипидаре (пинене), или петролейном эфире. Мрамор после такой обработки изменяет цвет, а вследствие мягкости и липкости воска легко загрязняется его поверхность.

Иногда для предохранения скульптуры от атмосферных воздействий на нее наносят слой полиэтиленового воска ПВ-200 или ПВ-300. Он представляет собой твердое вещество, химически инертное и не проникающее в глубь пор. Применяется в виде пасты в уайт-спирите или ксилоле с содержанием твердого вещества 10–15%. Пасту наносят на поверхность и растирают мягкой тканью. Слой полиэтиленового воска практически незаметен на мраморе. Скульптура не лишается „дыхания", приобретает гидрофобность. Через 3–5 лет покрытие необходимо возобновлять. Полиэтиленовый воск легко удаляется насыщенными или ароматическими углеводородами.

Для гидрофобизации и уменьшения пористости камня на скульптуру после промывки и сушки наносят следующие составы на основе синтетических полимеров: а) 25%-й раствор ПБМА, в который добавлен мраморный порошок; б) 15%-й раствор перхлорвинила, содержащий белый цемент и мраморный порошок (10 : 1). Соотношение твердых веществ в растворах полимеров подбирают таким образом, чтобы растворы было удобно наносить тонким слоем на поверхность. После сформирования защитного слоя излишек наполнителя снимают компрессами, смоченными растворителями.

Скульптура, покрытая слоем ПБМА, интенсивно запыляется, становится серой. Покрытия на основе перхлорвинила обладают высокой прочностью, эластичностью, атмосферо-, огне- и химической стойкостью, но со временем подвержены старению.

Наилучшие результаты достигаются при использовании для консервации и гидрофобизации скульптуры из камня кремнийорганических соединений – силоксанов и, особенно, силазанов. Поверхность скульптуры с помощью кисти обрабатывают 2%-м укрепляющим раствором полиорганосилазана в бензине или толуоле. Обработку повторяют дважды. Внешний вид камня при этом не меняется. В зависимости от степени деструкции камня раствор проникает на глубину 1,5–2 см. Гидрофобизирующее действие сохраняется в течение нескольких лет.

3.1.3. ДОДЕЛОЧНЫЕ МАССЫ И МАСТИКИ

Структуру из камня реставрировали по мере ее разрушения уже в античные времена. Реставрацию – мастиковку трещин и восполнение утрат, склеивание фрагментов осуществляли природными материалами, часть из которых не утратила своего значения и в настоящее время. Традиционными материалами для реставрации скульптуры из камня являются воск, воскоканифольные смеси, клей на основе мастикса, осетровый клей с медом, льняное масло, шеллак. Для получения мастик эти связующие смешивают с мраморным порошком и другими наполнителями. В случае необходимости добавляют пигмент. К более поздним рекомендациям относится использование магнезиальной массы, гипса, известково-цементной массы, мраморного порошка с жидким стеклом, расплавленной серы с цементом или мелом.

При реставрации скульптуры природными материалами со временем наблюдается потемнение мастик и клеевых швов, потеря их прочности. Часто они приобретают липкость, что повышает загрязняемость. Неорганические связующие значительно отличаются по цвету и фактуре от памятников. Очень трудно осуществляется дереставрация – удаление перечисленных клеев и мастик с экспонатов.

Начиная с середины нашего столетия широкое применение получают реставрационные композиции на основе модифицированных природных и синтетических полимеров. Применяют нитрат целлюлозы (целлулоид), эпоксидные и полиэфирные смолы. Наполнителями служат мраморный порошок или другой измельченный неорганический материал. Нитрат целлюлозы растворяется в токсичных органических растворителях, пожароопасен, со временем темнеет. Эпоксидные и полиэфирные смолы дают прочные склейки и мастики, но в случае необходимости их очень трудно удалить, так как они нерастворимы во многих органических растворителях.

Бесцветные, светостойкие мастики получают на основе акриловых мономеров и полимеров. Из мономерных соединений для склеивания и для приготовления мастик часто используют эфиры α-цианакриловой кислоты. В нашей стране промышленностью выпускается несколько эфиров α-цианакриловой кислоты под общим названием циакрин. Склейки и мастики на основе циакринов в течение долгого времени сохраняют первоначальный вид, но не обладают стойкостью к температурно-влажностным перепадам. С помощью циакрина можно реставрировать скульптуру, которая находится в музеях.

Наибольшее распространение в реставрации скульптуры из камня получил низковязкий и высоковязкий ПБМА (ПБМА-НВ и ПБМА-ВВ). ПБМА-НВ растворяют в ксилоле и пропитывают этим раствором ослабленные фрагменты; он также является связующим для мастик. В качестве клея чаще используют ацетоновый раствор ПБМА-ВВ. При смешении этого раствора с соответствующими наполнителями приготовляют мастики. К достоинствам ПБМА можно отнести легкость дереставрации: склейки и дополнения можно удалить при обработке их органическими растворителями. Недостаток этого полимера – низкая температура стеклования, обусловливающая повышенную текучесть клеевых швов и мастиковок.

Существенным недостатком всех мастик на основе растворов полимеров является трудность получения мелкопористой, безусадочной структуры мастиковок. Испарение растворителя увеличивает пористость, а это затрудняет удаление пыли. Для уменьшения пористости изменяют технологию приготовления мастик. Вначале полимер смешивают с наполнителем, а затем композицию смачивают растворителем для придания ей липкости. Из таких мастик изготовляют и доделочные массы.

Хорошие результаты дает применение мастики на основе ПВБ; для имитации мрамора в нее вводят в качестве наполнителя мраморный порошок, а для получения эффекта просвечивания – ПММА в виде мелких гранул. После смешения твердых компонентов к ним при размешивании добавляют этиловый спирт. Получают пастообразную клейкую композицию, консистенцию которой выбирают в зависимости от характера реставрационных работ. Ниже приведен массовый состав мастики, ч.:

ПВБ	25
ПММА	37,5
Мраморный порошок	37,5
Этиловый спирт	70–75

При заделке трещин мастику наносят слоями, причем каждый последующий слой после полного испарения спирта из предыдущего. При восполнении утраченных фрагментов мастику постепенно наращивают (также слоями) до необходимого объема. Наполнители и пигменты можно заменять в соответствии с назначением мастики. Получаемые дополнения отличаются долговечностью и светостойкостью. При необходимости легко осуществляется дереставрация – дополнения удаляют с помощью этилового спирта.

3.1.4. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РЕСТАВРАЦИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ГРАНИТА

Граниты всех видов издавна применяли для изготовления скульптуры и архитектурных сооружений. Гранит отличается высокими декоративными качествами (цвет, рисунок текстуры, равномерное распределение слюды между зернами кварца), долговечен. Следы разрушения при температурно-влажностных перепадах у гранита появляются не реже чем через 250 лет при условии высокой плотности камня, низкого поглощения воды, отсутствия трещин и следов выветривания.

Разрушение гранита при старении, ускоряющееся при наличии трещин в выбранных для обработки глыбах, выражается или в отделении кусков камня, или в расслоении его на мелкие плоские фрагменты. Для реставрации гранита применяют главным образом эпоксидные смолы марок ЭД-5 и ЭД-6 холодного отверждения. В качестве отвердителя чаще всего используют полиэтиленполиамин.

Для повышения вязкости эпоксидных смол, чтобы при работе они не стекали с вертикальных поверхностей, в них добавляют 50–80% наполнителя – кварцевого песка, гранитной пудры, волокнистого асбеста, маршалита, при необходимости можно добавлять и пигменты. Иногда для повышения вязкости клея и его адгезионной прочности вводят тиксотропные добавки – аэросил, молотый асбест, газовый технический углерод (сажу) и другие вещества (3–5% от массы эпоксидной смолы).

Для снижения твердости клеевого шва, а также для более равномерного распределения клея по поверхности в него добавляют пластификатор, обычно – дибутилфталат. Пластификатор также способствует лучшему распределению наполнителя в смоле.

Для различных реставрационных процессов предложены композиции следующего массового состава, ч.:

Для склеивания фрагментов:

Смола ЭД-5 или ЭД-6	100
Дибутилфталат	15
Полиэтиленполиамин	10

Для мастиковки крупных трещин, восполнения утрат:

Смола ЭД-5 или ЭД-6	100
Дибутилфталат	15
Полиэтиленполиамин	10
Гранитный порошок	40–50% от массы смеси

Для мастиковки узких глубоких трещин:

Смола ЭД-5 или ЭД-6	100
Дибутилфталат	20
Полиэтиленполиамин	10
Спирт этиловый-ректификат	30–50

Вместо этилового спирта для разбавления эпоксидной смолы можно применять ацетон, однако только в тех случаях, когда допустимо быстрое повышение вязкости клея.

Перед склейкой фрагментов и заполнения трещин памятник нуждается в тщательной подготовке. Склеиваемые места необходимо очистить от пыли и обезжирить. Для обезжиривания применяют органические растворители, но иногда приходится обрабатывать места склейки кислотами или основаниями. В этих случаях поверхность после обработки следует тщательно промыть водой и просушить. В трещины клей вводят шприцами.

3.1.5. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РЕСТАВРАЦИИ И МОДИФИКАЦИИ ГИПСА

Гипс широко применяется с древнейших времен. Скульпторы, выполнив модель из гипса, часто не переводили скульптуру в металл или камень, поэтому в музеях сохраняется значительное число оригинальных работ, выполненных из гипса. Особое место занимает так называемый искусственный мрамор, реставрация и воссоздание которого представляет значительные трудности. Изделия из гипса обладают высокой пористостью, гидрофильны. Насыщение их водой вызывает ослабление материала. Не имея надежных средств защиты гипса от внешних воздействий, реставраторы часто прибегают к замене гипсового лепного декора на „новодел". Обычно используемые для укрепления гипса средства – насыщенный раствор сульфата кальция, гидрокарбонат кальция, насыщенный раствор алюмокалиевых квасцов – позволяют повысить поверхностную прочность гипса, но не предохраняют его от последующего разрушения при влагопеременном воздействии.

Для получения высокопрочного гипса в воду затворения вводят клеящие вещества: столярный клей, Na-КМЦ, поливинилацетатную дисперсию (ПВАД), насыщенный раствор алюмокалиевых квасцов, ПМАК и др. Отливки, полученные как из обычного, так и из модифицированного гипса, могут быть дополнительно укреплены с поверхности 10–20%-ми растворами сульфата меди или железа, насыщенным раствором алюмокалиевых квасцов.

Для разделки швов и восполнения утрат в искусственном мраморе используют гипс, затворенный в воде с добавлением столярного клея. При необходимости получения цвета или оттенка, близкого к авторскому, в гипс вводят сухие пигменты, однако количество введенных пигментов не должно превышать 20%, в противном случае заметно снижается прочность и твердость гипса, что затрудняет его шлифование и полирование. Так, искусственный „белый" мрамор получают затворением в воде, содержащей до 20% ПВАД, смеси 80% гипса технического и 20% диоксида титана (анатаз). Для придания мрамору теплого тона в сухую смесь вводят до 1% тонкотертой охры или мумии.

Для замедления схватывания гипса и удлинения периода текучести формовочных суспензий в воду затворения добавляют борную кислоту, тетраборат и силикат натрия, %:

$H_3BO_3 \cdot 10H_2O$	2
$Na_2B_4O_7$	5
Na_2SiO_3	3

Замедление схватывания и снижение вязкости водных суспензий гипса может быть достигнуто небольшими добавками в воду затворения лимонной, щавелевой и других органических кислот, а также 5–7% азотной кислоты, однако большие количества азотной кислоты приводят к ускорению схватывания. Особенно эффективно удлиняет период схватывания гипса введение в воду затворения полимерных кислот. Так, при добавлении в воду затворения 10–40% ПМАК получается по существу

Таблица 11. Состав растворов КОС для модификации гипса и свойства модифицированного гипса

КОС	Содержание КОС в растворе, %	Количество КОС, поглощенного гипсом, % к массе гипса	Характеристика гипса после модификации	
			водопоглощение, %	предел прочности, МПа
Гипс немодифицированный	–	–	27,4	9,5
Лак КО-921	50	24,2	11,0	16,5
	25	12,5	14,9	15,0
ТЭС	50	10,8	14,6	11,0
КО-921 + ТЭС	25 + 5	11,2	15,4	11,0
МСН-7	50	38,1	8,8	16,8
	25	20,4	9,5	15,9
	10	8,2	12,4	15,0
КО-921 + МСН-7	20 + 5	20,3	4,3	16,6
	15 + 10	19,6	5,0	16,0
	10 + 15	18,6	5,7	15,8
КО-921 + $(C_2H_5)_6Si_2NH$	10 + 10	12,9	15,0	15,5
	10 + 1	6,1	24,7	16,0
КО-921 + ТЭС (10 %) + + $(C_2H_5)_6Si_2NH$	10 + 10 + 5	6,9	7,2	15,0
КО-921 + МСН-7 + ГКЖ-94	10 + 1 + 1	8,9	2,1	16,0
КО-921 + МСН-7 + ГКЖ-94	10 + 2 + 1	3,8	2,0	16,2

новый формовочный материал. Образующаяся пластичная масса схватывается через 6–20 ч (в зависимости от количества добавленной ПМАК) и через 2–3 сут отливка приобретает прочность фаянса. Такой материал можно не только отливать, но и формовать. Из него можно лепить утраченные детали, которые после схватывания и полного отверждения можно подвергать необходимой механической обработке, покрывать красками и лаками, например, на основе кремнийорганических соединений, подклеивать на место утрат различными клеями (эпоксидными, поливинилацетатными, кремнийорганическими).

Для изделий из гипса, находящихся на открытом воздухе, очень эффективна обработка составами на основе кремнийорганических соединений. Кремнийорганические материалы с высокой скоростью проникают в гипс (около 10 см/сут), причем наиболее быстро поглощение происходит в первые часы после обработки. Обработка гипса кремнийорганическими соединениями и композициями на их основе существенно улучшает его эксплуатационные характеристики (табл. 11).

Характер разрушения образцов гипса под нагрузкой зависит от использованного модификатора. Так, гипс, обработанный КО-921, при испытании под нагрузкой проявляет явно выраженную релаксацию, ха-

рактерную для полимерных материалов. Разрушение образцов имеет вязкоупругий характер. Модификация гипса смесью силоксана с силазаном приводит к изменению характера разрушения: достигается резко выраженное максимальное значение прочности, при котором наступает разрушение.

В результате обработки гипса смесью силоксан – силазан (КО-921 + + МСН-7) с добавлением гидрофобизирующей жидкости ГКЖ-94 образуется высокопрочный и водостойкий материал, обеспечивающий хорошую влагозащиту поверхности. Обработанные таким образом гипсовые отливки можно окрашивать органосилоксановыми материалами, в результате чего их стойкость в атмосферных условиях повышается до 10 лет.

Благодаря низкому водопоглощению гипс, модифицированный кремнийорганическими материалами, характеризуется исключительно высокой морозостойкостью.

3.2. КАМЕННЫЕ ЗДАНИЯ, СООРУЖЕНИЯ, РУИНЫ

Камень (мрамор, гранит, песчаник, известняк), строительная керамика (кирпич, черепица, плинфа) – наиболее широко применяемые материалы для строительства зданий и сооружений. Соединение отдельных элементов осуществляется с помощью различных строительных растворов – известково-песчаных, цементных, глиняных, полимерцементных.

С момента создания здания и сооружения подвергаются различным воздействиям, покинутые людьми они интенсивно разрушаются. Лучше сохраняются находящиеся в земле руины, но открытые при археологических раскопках они начинают быстро разрушаться. Реставрировать частично разрушенные каменные материалы очень сложно, так как трудно пропитать минеральную основу укрепляющими полимерными составами на глубину, превышающую разрушенный слой. Серьезной проблемой для старых зданий и сооружений является подсос грунтовых вод, а для руинированных кладок и проникновение воды через разрушенные горизонтальные поверхности.

При реставрации старых зданий и сооружений широко используются традиционные строительные средства – ремонт кровли, докомпоновка разрушений новым материалом, оштукатуривание, окрашивание. Для руин проводится выравнивание горизонтальных „естественных" поверхностей цементно-песчаным слоем, прокладывание гидроизоляционного листового (рулонного) материала и создание поверх него бетонного защитного слоя.

3.2.1. СРЕДСТВА БОРЬБЫ С БИОРАЗРУШИТЕЛЯМИ

Здания, сооружения, руинированные памятники архитектуры подвергаются в природных условиях интенсивному биоразрушению. Обычно выявляется группа биоразрушителей – бактерии, грибы, мхи, лишайники, травы, кустарники, деревья. Высшие растения размещают корневую систему по микротрещинам камня или кладки. Утолщаясь по мере роста растения, корни расширяют трещину и постепенно сдвигают монолитные блоки камня, разрушая кладку. Корни травянистых растений нередко распространяются на десятки метров. Многие высшие растения имеют спящие почки на корневой системе, которые пробуждаются после уничтожения надземной части растения („пневая поросль"). Поэтому безуспешны вырубки кустарников и деревьев на поверхности частично разрушенной кладки.

Для уничтожения растительности на каменных сооружениях можно либо значительно понижать водосодержание в кладке путем гидрофобизации ее кремнийорганическими соединениями (ГКЖ-94, КО-921, раствор смолы К-9 в этилсиликате 40), либо обрабатывать поверхность антисептиками. Через 3–4 недели после 2–3-кратной обработки растительности в период интенсивной вегетации такими средствами, как бутапон (5%-й раствор дибутилового эфира), атразин, симазин, корневая система полностью отмирает, и растения могут быть удалены механически. После этого поверхность камня подвергают необходимой реставрации: швы и трещины заделывают известковым, цементным или полимерцементным раствором, поверхность гидрофобизируют. Растения с мощной корневой системой на древних памятниках Средней Азии уничтожают такими гербицидами, как диурон, моноурон, симазин, перометрин и др.

Плесневые грибы, бактерии, насекомые, водоросли, мхи и лишайники более опасны для органических строительных материалов (древесина, солома) и менее опасны для неорганических природных и искусственных материалов.

Механическое удаление плесени, водорослей, мхов и лишайников со стен руинированных кладок, а также задний, находящихся в зоне высокой влажности, применение растворов формальдегида, хлорной извести, гипохлорита натрия и других дезинфицирующих средств дает лишь непродолжительный эффект.

Длительную биозащиту обеспечивает использование солей меди, цинка, хрома. Так, обработка каменной поверхности раствором 8-оксихинолята меди достаточно длительное время защищает камень от большинства биоразрушителей. Это соединение прочно связывается с обрабатываемым материалом и не вымывается водой, но окрашивает поверхность в сине-зеленый цвет.

Известняки, туфы, ракушечник, бетон, кирпич для защиты от биоразрушителей обрабатывают 25%-м водным раствором этил- или метилсиланолята натрия (ГКЖ-10 или ГКЖ-11) с добавками хлорида цинка и сульфата меди. Такая обработка снижает водопоглощение камня и повышает его механическую прочность.

Обработка каменных материалов 0,1–0,3%-ми растворами оловоорганических соединений (ластонокс, АПБ-100 и др.) с добавкой 0,2–0,25% катамина АБ обеспечивает защиту от обрастания плесенью, водорослями, мхами и лишайниками на 5–7 лет. Несколько меньший срок защитного действия дают пентахлорфенолят натрия, *п*-хлор-*м*-крезол.

Грибостойкую штукатурку (гипсовую и др.) можно получить, если в гипс (или известь) при затворении добавить 0,5–1,0% 2-гидроксидифенила, фторида кальция, оксид-хлорида цинка, кремнефторида или борфторида натрия (аммония, калия). В побелочный или окрасочный меловой или известковый раствор для защиты от биоразрушителей вводят 3–4% салициланилида, 1–1,5% кремнефторида или борфторида натрия (аммония, калия). Биостойкость гипса повышается при поверхностной обработке и при введении в воду затворения гидрофобизирующих средств – жидкости ГКЖ-94 или стеарата кальция.

3.2.2. СИЛИКАТИЗАЦИЯ ПОЧВ В РАЙОНЕ ПАМЯТНИКОВ АРХИТЕКТУРЫ

Памятники монументальной скульптуры и архитектуры с течением времени часто деформируются, а иногда и разрушаются в результате неравномерной осадки грунтов. Несущая способность почвы уменьшается по следующим причинам: а) вымывание из песчаных грунтов мелких фракций при изменении режима грунтовых вод; б) уменьшение несущей способности основания при замачивании просадочных грунтов (лессовые суглинки); в) разложение органических соединений в насыпных грунтах; г) гниение деревянных свай; д) организация недалеко от монументов подземных выработок.

Для предотвращения неравномерной осадки применяют следующие способы упрочнения фундаментов: углубление, вдавливание металлических свай, устройство корневидных свай, гидрологические – изменение направления (отвод) подземных вод, создание необходимых водозащитных отмосток (гидрологические способы), химическое закрепление грунтов. При сохранении памятников архитектуры наибольшее распространение получил последний способ.

Разработаны технологии глубинного закрепления грунтов, рецептуры закрепляющих растворов в грунтах с различной фильтрационной способностью. Для хорошо проницаемых грунтов применяют цементно-глинистые растворы. Эти растворы обладают лучшей проникающей способностью, чем песчаные; в трещинах и порах грунта продвигаются как тиксотропные. Цементно-глинистые растворы целесообразно применять в песчано-гравийных грунтах с коэффициентом фильтрации от 100 до 500 м/сут.

Для прочного закрепления песчаных грунтов с коэффициентом фильтрации 20–100 м/сут рекомендуется проводить поочередное нагнетание в грунт растворов силиката натрия и хлорид натрия. В результате химического взаимодействия этих соединений в порах грунта оседает гель кремниевой кислоты, грунт быстро закрепляется, становится водонепроницаемым, его прочность достигает 2–6 МПа. Однако применение

этого способа (как и некоторых других) приводит к образованию значительного количества водорастворимых солей, что может неблагоприятно сказаться на сохранности фресковой живописи на стенах реставрируемого здания.

Для мелкозернистых песчаных грунтов с коэффициентом фильтрации 0,5–10 м/сут предложены способы силикатизации с помощью фосфорной кислоты, серной кислоты и сульфата алюминия, алюмината натрия и кремнефтороводородной кислоты. Применение кремнефтороводородной кислоты особенно эффективно на тонкопесчаных грунтах, в том числе и со значительным содержанием гумуса. Может быть рекомендован закрепляющий раствор следующего объемного состава, ч.:

Силикат натрия (плотность раствора 1,3 г/см^3)	3,5
Кремнефтороводородная кислота (плотность 1,1 г/см^3)	1

При температуре 14–15 °С время гелеобразования составляет 30–35 мин. Высокая проникающая способность подобных растворов позволяет при закреплении грунтов располагать инъекторы на расстоянии до 1 м друг от друга.

Закрепление грунтов различных типов можно проводить с помощью мочевиноформальдегидных (карбамидных) смол – продуктов поликонденсации формальдегида с мочевиной и ее производными, которые способны полимеризоваться при 5–25 °С в присутствии отвердителя – соляной или щавелевой кислоты, хлорида аммония. Закрепление мелкозернистых песчаных грунтов карбамидными смолами обеспечивает этим грунтам прочность 5–6 МПа. Перед закреплением грунтов растворами карбамидных смол рекомендуется проводить предварительное подкисление грунтов – пропитку их растворами кислот. Наличие в грунте карбонатных включений делает эту операцию обязательной. В грунт вводят (закачивают) 3–5%-й раствор щавелевой кислоты, которая образует на поверхности карбонатных частиц слой оксалата кальция, препятствующий поглощению кислоты из рабочего раствора. Карбамидные смолы можно применять для закрепления как сухих, так и водонасыщенных грунтов.

Важнейшим показателем закрепляющего раствора карбамидной смолы является время гелеобразования (жизнеспособность раствора), которое зависит от количества введенной кислоты. Технологичными считаются растворы, имеющие время гелеобразования 3–5 ч, что достигается введением 4–5 % кислоты к массе сухой смолы.

Прочность грунтов, закрепленных с помощью мочевиноформальдегидных смол достигает 4–5 МПа, но их водостойкость повышается незначительно. Поэтому в растворы перед закачкой в грунт рекомендуется добавлять 1–5% гидрофобизирующей жидкости ГКЖ-94 в виде 25 или 50%-й водной эмульсии.

Хорошие результаты при закреплении грунтов дает раствор силиката натрия (плотность 1,3 г/см^3) с добавкой 5% формамида в качестве коагулянта. Для уменьшения подсоса фундаментом здания воды из

грунтов в рабочий раствор добавляют гидрофобизирующую жидкость ГКЖ-94 (полиэтилгидридсилоксан) в виде 25 или 50%-й водной эмульсии в количестве до 5% к объему раствора силиката натрия. При использовании такого раствора прочность грунта достигает 1,2–1,5 МПа, а его водопоглощение снижается в 2,5–3 раза по сравнению с немодифицированным грунтом.

Обработка сухого грунта (влажность 3–4%) раствором лака КО-921 (метилфенилсилоксановые олигомеры) приводит к снижению водопоглощения в 25–30 раз (до влажности 1,9–2,0%) при таком же увеличении прочности. Возможность обработки только сухих грунтов и высокая стоимость кремнийорганических материалов ограничивают их применение.

При выборе составов для упрочнения грунтов под фундаментами различных сооружений необходимо учитывать: характер разрушения здания, наличие в нем настенной живописи, архитектурных украшений из штукатурки и гипса, проницаемость и состав грунта, присутствия в нем карбонатных частиц, влажность грунта и возможность ее снижения.

3.2.3. СРЕДСТВА ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Для снятия загрязнений со стен зданий и сооружений широко применяют сорбирующие пасты, растворители, а также механические способы. Хорошие результаты дает очищающая паста ЭТАНА, в состав которой входят трилон Б, неионогенное ПАВ ДС-10, Na-КМЦ, гидрокарбонат аммония, а в качестве наполнителя и сорбента – тальк. Консистенцию пасты варьируют добавлением воды. С помощью пасты ЭТАНА снимают загрязнения органического и неорганического характера. Пасту накладывают на объект приблизительно на сутки, а затем удаляют щетками, смоченными водой или смесью воды с органическим растворителем.

В последнее время для снятия смоляных и масляных наслоений, появляющихся в результате воздействия загрязненной атмосферы промышленных городов, довольно широко применяют органические растворители: метиленхлорид, трихлорэтилен, тетрахлорметан (четыреххлористый углерод), бензин, бензол, толуол, ксилол и их смеси, например смесь 9 ч. (об.) тетрахлорметана и 1 ч. (об.) бензина с добавкой в качестве эмульгатора неионогенного ПАВ.

Растворитель можно наносить при помощи компресса, который закрывают лавсановой или полиэтиленовой пленкой, можно на пятна накладывать пасту из крахмала, талька или других тонкодисперсных порошков, смоченных растворителями. Однако очищающий эффект незначителен из-за присутствия на камне смесей органических и неорганических загрязнений, плотно связанных между собой.

3.2.4. СОСТАВЫ ДЛЯ УКРЕПЛЕНИЯ И ГИДРОФОБИЗАЦИИ КЛАДОК

Древние каменные постройки, руины сооружений постепенно разрушаются. Распадается материал, появляются трещины. Для укрепления кладки и придания ей монолитности в ее трещины и растворные швы

вводят (нагнетают, инъектируют) известковые или цементные растворы с различными добавками. При выборе растворов необходимо учитывать их текучесть, содержание в них воды и нерасслаиваемость.

Повышение водоудерживающей способности растворов достигается с помощью специальных добавок. К таким добавкам относятся жидкое стекло и глины (особенно бентонитовые), многие тонкомолотые минералы, поверхностно-активные и некоторые полимерные вещества (сахара, мыла, гумусовые кислоты, синтетические ПАВ). Хорошей гидрофильной добавкой является, например, сульфитно-спиртовая барда (ССБ). Добавление 0,2–0,5 % ССБ к цементу и извести снижает остаточное водовяжущее отношение, повышает текучесть рабочего раствора. Структура цементного или известкового камня при этом получается более плотной и мелкокристаллической. Гидрофобные добавки, к которым относятся, например, абиетат натрия (омыленная еловая смола) и мылонафт (натриевое мыло из отходов очистки дистиллятов нефти), позволяют снижать вязкость растворов, придают камню после твердения высокую прочность и водостойкость. Добавка к растворам на основе извести и цемента поливинилацетатной дисперсии снижает вязкость рабочих растворов, повышает прочностные характеристики раствора и его адгезию к кладке. Оптимальным является введение в растворы 5–10 % ПВАД, 0,02–0,025 % абиетата натрия или 0,2–0,3 % ССБ. Характерно, что паропроницаемость при использовании такого раствора по сравнению с традиционными известковыми растворами снижается всего в 2–3 раза и сохраняется достаточной для выхода паров воды из глубины кладки.

Другим путем повышения текучести известковых или цементных растворов является введение в раствор добавок, которые заметно увеличиваются в объеме при твердении, что позволяет использовать больше воды для приготовления рабочих растворов. К числу таких добавок относится сульфоалюминат кальция (САК) $2CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$. Введение в известковое тесто 10 % САК к массе извести приводит к значительному снижению (в 5–7 раз) линейной и объемной усадки, а также к существенному повышению (в 1,5–2 раза) прочности на сжатие и изгиб. Низковязкий известковый раствор, содержащий САК и дополнительное количество воды, удобно инъектировать в кладочные швы и трещины в известняке, с его помощью можно подклеивать отставшую штукатурку.

Снижение водопоглощения каменных материалов, способствующее улучшению их сохранности, достигается пропиткой растворами полимеров с низкой вязкостью – ПБМА, эпоксидных смол, КОС. Пропитанный слой должен быть паропроницаемым, в противном случае вода, которая собирается в зоне, прилегающей к пропитанному полимером слою, при замерзании будет его разрушать. Разработаны составы, обеспечивающие укрепление и водозащиту частично разрушенных строительных материалов (кирпич, плотные известняки) при сохранении достаточно высокой паропроницаемости, на основе метилфенилсилоксановых олигомеров (КО-921, К-9), полиметилсилазана (МСН-7), тетраэтоксисилана и про-

дуктов его неполного гидролиза (этилсиликаты ЭС-32, ЭС-40), ПБМА, эпоксидных смол. ПБМА и эпоксидные смолы достаточно хорошо укрепляют частично разрушенные каменные материалы, повышают их водостойкость, но резко замедляют испарение воды из обработанных стен, что способствует их разрушению.

Высокий, хотя и не долговременный гидрофобный эффект достигается обработкой кладки 1–5 %-ми растворами гидрофобизирующих жидкостей ГКЖ-94 и ГКЖ-94М. Рядом фирм выпускаются специальные препараты для укрепления разрушенного камня [на основе триэтокси- и триметоксиалкил (арил) силанов] и гидрофобизации как поверхностной, так и объемной (полиорганогидридсилоксаны). Последние не обладают укрепляющим эффектом. Широкой популярностью пользуются препараты фирмы Wacker (ФРГ) – Standsteinverfestiger-OH для укрепления камня и кирпича и Standsteinverfestiger-H для гидрофобизации.

Для укрепления камня предложен раствор частично гидролизованного тетраэтоксисилана (этилсиликат 40) или алкилалкоксисилана в смеси растворителей циклогексанол, этиленгликоль и тетралин с добавлением воды. Применение таких взаимосмешивающихся органических растворителей и воды обеспечивает глубинную пропитку влажных пористых строительных материалов и способствует медленному отверждению смеси, при котором образуется равномерная полимерная матрица с хорошей адгезией к поверхности камня.

Хорошие результаты при укреплении каменных кладок и отдельных предметов из выветренных песчаников и мергелей дают алкилалкоксисиланы, в частности триметилэтоксисилан в смеси с частично гидролизованным тетраэтоксисиланом (этилсиликат 40 или 32) в этиловом спирте с добавкой 0,1–0,5 % ортофосфорной кислоты для ускорения гидролиза.

Песчаник может быть укреплен водно-спиртовым раствором полиэтиленгликоля (ПЭГ-200 или ПЭГ-400), но поскольку полиэтиленгликоль достаточно гигроскопичен, его можно применять только для предметов музейного хранения.

Для укрепления силикатных строительных материалов перспективно применение смесей метилметакрилата (ММА) и бутилметакрилата (БМА). Наибольшее упрочнение разрушенного камня достигается при пропитке смесью ММА : БМК = 3 : 1. При большем содержании ММА в смеси заметно снижается паро- и водопроницаемость пропитанных материалов, их поверхность уплотняется, они не обладают необходимой морозостойкостью.

Для гидрофобизации и укрепления штукатурки и высокопористых известняков можно применять низкомолекулярные полиэтиленовые воски в виде 5–10 %-х растворов в уайт-спирите. Растворы наносят на предварительно нагретую до 50–60 °С поверхность камня. Пленки полиэтиленового воска паропроницаемы и поэтому не лишают камня „дыхания", они не изменяют внешний вид камня, сообщают ему гидрофобность и достаточно высокую поверхностную прочность.

Для глубинной пропитки камня с целью его укрепления применяют ММА в смеси (3 : 7) с эпоксидными олигомерами (например, диметак-

риловым эфиром смолы ЭД-20) или частично гидролизованным тетраэтоксисиланом. Эпоксиолигомер или тетраэтоксисилан растворяют в ММА, для отверждения в раствор вводят бензоилпероксид. Подобные пропиточные составы уменьшают пористость и водопоглощение известняка и пористой керамики в 1,5 раза, при этом прочность на сжатие увеличивается в 2–2,5 раза по сравнению с исходным частично разрушенным камнем.

3.2.5. СОСТАВЫ ДЛЯ УКРЕПЛЕНИЯ И ГИДРОФОБИЗАЦИИ РУИНИРОВАННЫХ КЛАДОК ИЗ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

Одной из основных задач консервации руинированной кладки является защита камня от намокания – его гидрофобизация, способствующая замедлению его морозного выветривания. Особенно большое значение это имеет для археологических кладок, так как освобожденный от земли камень интенсивно разрушается вследствие изменения режима существования кладки.

Известняки, даже в пределах одного региона, сильно различаются по химическому и минералогическому составу, прочности, плотности, слоистости, проницаемости и другим физико-механическим характеристикам. Водопоглощение плотных известняков составляет 0,9–3,5%, высокопористых туфообразных (ракушечник, пудостский камень и др.) может достигать 30–40%.

С учетом объемов реставрируемых объектов (руинированные кладки крепостных стен, башен, замков, зданий и т. д.) выбор консерванта определяется в первую очередь его доступностью – это должен быть продукт многотоннажного производства. Для консервации известняков использовали многие неорганические вещества: жидкое стекло, алюминат магния, фториды и фторосиликаты магния, алюминия, цинка, гидроксиды кальция и бария. Хорошие результаты достигнуты при использовании смеси гидроксида бария с сульфатом бария, смеси 1%-го раствора дихромата калия (или натрия) с жидким стеклом. Однако большинство этих средств не выдержало проверку временем. Так, после обработки фторидами и фторосиликатами (так называемое флюатирование) известняк становится твердым и прочным, но под прочной коркой продолжается разрушение и верхняя упрочненная часть камня через несколько лет отделяется.

Обнадеживающие результаты были получены при пропитке камня эфирами ортокремниевой кислоты. Выделяющийся при гидролизе этих соединений диоксид кремния укрепляет поверхностные слои камня, но через несколько лет образуется трудноудаляемый белый налет.

Такие вещества, как карбонат (гидрокарбонат) кальция, карбонат бария, кремнезем, некоторые соединения алюминия, способны образовывать химические соединения с минеральной матрицей камня. Это способствует его укреплению.

Неорганические консерванты долговечны, но хрупки. Так как укрепляющее действие основано на химическом взаимодействии с ком-

понентами камня, то невозможно добиться глубинной пропитки. Как правило, эти вещества укрепляют только очень тонкие трещины, их нельзя использовать для склеивания фрагментов камня.

Укрепление известняка и мрамора достигается при использовании 20%-го раствора гидроксида бария в смеси с 5%-м раствором мочевины. Гидроксид бария растворяют в горячей воде для получения насыщенного раствора, к которому добавляют расчетное количество мочевины и, при необходимости, глицерин, способствующий удержанию воды в толще камня и, следовательно, замедлению выноса солей на поверхность. Экспонат, если он имеет небольшие размеры, помещают в нагретый до кипения раствор на 24 ч для полного насыщения частично разрушенного камня. Объекты больших размеров пропитывают раствором с добавлением 25% глицерина с помощью кисти или краскораспылителя. Орошение следует проводить несколько раз в течение 5–7 сут, покрывая камень полиэтиленовой пленкой между обработками. Затем объект закрывают от дождя на 3–4 недели для завершения процесса укрепления. Эффект укрепления достигается благодаря образованию кристаллического карбоната бария в результате постепенного разложения мочевины. Кристаллы карбоната бария, соединяясь, укрепляют мелкие трещины (до 50 мкм) и уплотняют ослабленную структуру камня. Значительно (на 20–25%) уменьшается пористость камня за счет кольматации пор и заполнения трещин.

Следует отметить, что этот метод непригоден для доломитизированных известняков и довольно часто не дает ожидаемого укрепления камня.

Надежные результаты укрепления и гидрофобизации карбонатных пород достигаются пропиткой их КОС (табл. 12). В камень вводят либо раствор кремнийорганического полимера, растворитель из которого испаряется, либо мономеры, которые полимеризуются внутри капилляров, пор и трещин камня, либо реакционноспособные олигомеры. Благодаря низкой вязкости достаточно концентрированных растворов кремнийорганических полимеров достигается глубинная пропитка каменных материалов растворами кремнийорганических полимеров. КОС образуют пленки, обладающие высокой стойкостью к внешним воздействиям (перепады влажности и температуры, УФ-облучение). Высокая гидрофобность поверхностей, обработанных КОС, особенно важна для объектов, находящихся на открытом воздухе. Как правило, обработка камня кремнийорганическими препаратами не изменяет оптических свойств поверхности, в отличие, например, от ПБМА, который „зажиряет" поверхность.

Многие зарубежные фирмы выпускают составы на основе продуктов частичного гидролиза тетраэтоксисилана (этилсиликаты) и алкилалкоксисиланов, в которые вводится активный диоксид кремния, а также КОС, содержащие активный водород (полиалкилгидридсилоксаны). Выпускаемые для ремонтно-реставрационных целей препараты отличаются постоянством свойств, простотой использования и высокой укрепляющей и (или) гидрофобизирующей способностью. Препараты фирм Wacker и Goldschmidt (ФРГ) применяют для создания гидрофобных

Таблица 12. Кремнийорганические составы для укрепления и гидрофобизации карбонатных пород

Компоненты и свойства	Массовая доля компонента, %								
Составы									
Полиметилфенилсилоксан	–	–	–	–	30	–	–	–	–
Лак КО-921	10	10	–	–	–	–	–	–	–
Смола К-9	–	–	–	20	–	20	–	20	20
Алкил (арил) алкоксисиланы ФЭС-50, ФЭС-80	–	–	–	–	–	–	30	10	–
Тетраэтоксисилан	–	–	–	–	–	60	–	–	–
Этилсиликаты ЭС-40, ЭС-32	–	–	–	75	–	–	–	30	–
Полиметилсилазан МСН-7	–	5	–	–	–	–	–	–	10
Олигоэтилгидридсилоксан ГКЖ-94	–	–	5	5	–	5	5	5	5
Полибутилметакрилат	–	–	–	–	–	–	10	10	–
Акриловый сополимер БМК-5	–	–	–	–	–	15	–	–	10
Акриловая смола Paraloid B-72	–	–	–	–	10	–	–	–	–
Толуол	90	70	–	–	60	–	–	25	25
Ацетон	–	–	–	–	–	–	55	–	–
Свойства обработанного камня									
Водопоглощение,* %	0,9	0,5	0,6	0,6	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2
Морозостойкость* – снижение массы после 50 циклов замораживания – оттаивания, %	0,64	0,1	0,3	0,6	–	0,2	0,2	0,15	0,1

* Водопоглощение исходных плотных известняков ~3%, морозостойкость 3,5–8,0%.

поясов в фундаментах зданий и сооружений. Эти препараты были использованы для укрепления и гидрофобизации фасадов и декора Кельнского собора.

Обработку каменных пород рекомендуется проводить 10%-ми растворами КОС. Растворы этой концентрации обладают хорошей проникающей способностью и создают достаточный укрепляющий и оптимальный гидрофобный эффект.

В качестве реакционноспособных олигомеров применяют алкилалкоксисиланы, арилалкоксисиланы, силазаны, полиалкилгидридсилоксаны, а также их смеси с полиорганосилоксанами (чаще всего полиметилфенилсилоксанами с концевыми ОН-группами). Успешно применяют смеси КОС с различными акрилатами. Смесь кремнийорганических олигомеров с акриловой смолой Paraloid B-72 (70 : 30) в толуоле представляет собой устойчивую полимерную систему для укрепления и гидрофобизации известняка, песчаника, бетона, склеивания фрагментов каменного декора. Для этих же целей успешно применяется 10–70%-й раствор смеси метилфенилсилоксановых олигомеров (лак КО-921, смолы К-42, К-101) и акриловых полимеров (ПБМА, БМК-5, 40БМ, 80БМ). При введении в концентрированный раствор каменной пудры получают мастику, служащую для восполнения утрат. В зависимости от реставрационной задачи соотношение КОС : акрилаты можно варьировать в широких пределах. Для глубинного укрепления и гидрофоби-

зации используют 5–10%-й раствор с соотношением КОС : акрилат = =10 : 1, для склеивания фрагментов и мастиковок – 1 : 5. Обработка таким составом создает защитный слой, простирающийся на глубину 3–5 см, поверхностная прочность повышается в 1,5–1,6 раза, водопоглощение снижается в 2–3 раза.

Высокий защитный эффект на известняках различной степени доломитизации достигается при обработке их смесью метилфенилсилоксановых олигомеров (лак КО-921, смола К-9), полиметилсилазана (МСН-7) и гидрофобизирующей жидкости ГКЖ-94. Растворителем для такой смеси может служить тетраэтоксисилан или продукты его частичного гидролиза (этилсиликаты 32, 40).

3.2.6. СОСТАВЫ ДЛЯ УКРЕПЛЕНИЯ И ГИДРОФОБИЗАЦИИ СООРУЖЕНИЙ ИЗ ЗЕМЛЕБИТА

Своеобразным строительным материалом является землебит – уплотненная земля. Сооружения из землебита были достаточно распространены в прошлые века, до наших дней дошли немногие, например, дворец приора Мальтийского ордена в г. Гатчине Ленинградской области, постройка 1798–1799 гг.

При реставрации подобных сооружений необходимо подвергнуть укреплению и обеспечить влагозащиту основному конструкционному материалу – землебиту, структура и состав которого за века претерпе-

Таблица 13. Характеристика землебита, модифицированного различными полимерами

Модифицирующий раствор	Количество поглощенного полимера, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Водопоглощение, %
Землебит немодифицированный	–	2,0	Разрушается при насыщении водой
Лак КО-921	5	7,1	3,0
10%-й раствор в толуоле	10	9,8	0,7
ПВС, 10%-й раствор в воде	3	6,0	8,5
Акриловый сополимер БМК-5, 5%-й раствор в этилацетате	5	9,7	4,5
ПБМА-НВ, 10%-й раствор в ксилоле	5	9,5	5,3
Смесь смолы К-9 и акрилового сополимера БМК-5 (3 : 1), 10%-й раствор в толуоле	8	10,5	0,6

ли значительные изменения, что привело к снижению прочности. Прочность при одноосном сжатии недеструктурированного землебита составляет примерно 2 МПа, частично разрушенного – 0,5–1 МПа, причем с повышением влажности прочность землебита резко снижается (при 8%-й влажности снижение прочности достигает 70%).

Высокая проницаемость землебита позволяет использовать для его укрепления растворы многих полимеров. В табл. 13 приведены модифицирующие полимерные растворы и характеристика укрепленного землебита.

Наилучшие результаты дает пропитка стен из землебита растворами метилфенилсилоксановых олигомеров (КО-921, К-9). Высокая проникающая способность олигомеров позволяет располагать инъекторы на расстоянии 40–50 см друг от друга. Укрепленный метилфенилсилоксановыми олигомерами замлебит отличается высокой морозостойкостью – выдерживает более 50 циклов замораживания – оттаивания во влагонасыщенном состоянии.

3.2.7. ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНАЯ ОТДЕЛКА ФАСАДОВ

Окрашивание фасадов памятников архитектуры, исторических зданий относится к отделочным работам и кроме декоративной выполняет защитную функцию. Материалы для окрашивания фасадов должны быть долговечными. Из современных лакокрасочных материалов для этой цели используют известковые, органосиликатные (ВН-30, ОСМ-5), кремнийорганические (КО-174) эмали, перхлорвиниловые фасадные краски (ХВ-161), фасадные краски на основе хлорсульфированного полиэтилена (ХП-71Ф), эмульсионные казеиновые краски. Водно-дисперсионные краски применять не рекомендуется в связи с их низкой атмосферостойкостью. Не следует применять также алкидно-акриловые краски с органическими пигментами, так как происходит быстрое выгорание пигментов, а покрытия притягивают пыль и быстро загрязняются.

Традиционным является окрашивание кирпичных и оштукатуренных фасадов зданий известковыми красками на основе маломагнезиальной извести с добавкой неорганических пигментов или силикатов. Покрытия на основе известковых красок декоративны, отличаются яркостью цвета. Применение магнезиальной и доломитовой извести заметно снижает срок службы таких покрытий. Чтобы продлить их службу, в краски вводят парафин, алюмокалиевые квасцы, гидрофобизирующие средства или проводят дополнительную обработку поверхности гидрофобизаторами.

Окрашивание проводят по кирпичу или прочному штукатурному слою после завершения ремонтно-реставрационных фасадных работ. При наличии дефектов после очистки поверхность штукатурки перетирают известью (известковым тестом), смешанной с мелкодисперсным отмытым песком в соотношении 1 : 1,2. Грунтом под известковые

краски служит известковый мыловар, следующего состава, кг:

Известь-кипелка	1,2–2,0	Олифа	0,025–0,3
Мыло хозяйственное	0,15–0,2	Вода, л, не более	10

Известь гасят тройным количеством воды. Мыло растворяют в 0,5 л горячей воды и в раствор при перемешивании постепенно добавляют олифу. Полученную эмульсию вводят при перемешивании во время гашения в известь и разводят водой до объема 10 л.

Известковые краски готовят на основе извести-кипелки, известкового теста или гидравлической извести-пушонки. Ниже приведены составы известковых красок, кг на 10 л воды:

Известковое тесто	2,5–3,5	–	–
Известь-кипелка	–	1,2–1,5	–
Известь-пушонка	–	–	2,5
Поваренная соль	0,1	–	0,1
Олифа	–	0,06–0,12	–
Мыло известковое в пасте	–	–	2,5–5,0
Пигмент	0,3–0,5	0,3–0,5	0,5–0,7
Вода, л, не более	10	10	10

Для увеличения адгезии в известковые краски, содержащие большие количества пигментов, можно вводить 35–40 г/л казеина.

Гидрофобизацию окрашенных известковыми красками фасадов проводят с помощью алкилсиликонатов натрия (ГКЖ-10, ГКЖ-11), полиэтилгидридсилоксана (ГКЖ-94), силазанов (174-71 бывш. К15/3). Выпускаемый промышленностью 80 %-й раствор ГКЖ-94, 174-71 в толуоле для приготовления рабочего раствора разбавляют уайт-спиритом до 5 %-й концентрации, и этот раствор дважды наносят на окрашенную и высохшую поверхность. Кремнийорганические жидкости ГКЖ-10, ГКЖ-11 разбавляют 5–8-кратным количеством воды и наносят на поверхность за два раза. Гидрофобный эффект сохраняется 2–3 года. Жидкость ГКЖ-94 используют в виде водных эмульсий с содержанием полиэтилгидридсилоксана 0,5–2 %.

Особое место среди фасадных красок занимают эмульсионные казеиновые краски. Получаемые из них покрытия отличаются хорошей декоративностью, обладают матовой фактурой, долговечны. Недостатками эмульсионных казеиновых красок является дефицитность сырья, низкая жизнеспособность и связанная с этим необходимость приготовления на месте применения.

Процесс приготовления краски характеризуется многооперационностью и трудоемкостью. В качестве грунтовок под эмульсионные казеиновые краски применяют меднокупоросный (I) и квасцовый (II) составы. Их рецептура приведена ниже, кг на 10 л воды:

	I	II
Алюмокалиевые квасцы	–	0,2–0,3
Сульфат меди	0,15–0,3	–

Клей столярный (твердый)	0,2	0,2
Мыло хозяйственное	0,25–0,3	0,25–0,3
Олифа натуральная	0,03	0,03
Мел молотый	1,0–7,0	1,0–7,0
Вода, л, не более	10	10

Эмульсионные казеиновые краски можно применять и без предварительного грунтования. В этом случае для дополнительного выравнивания поверхности применяют эмульсионную шпатлевку ЛОР, которая эластична и практически не дает усадки. На основе казеиново-масляной эмульсии получают ЛОР следующего состава, ч. (масс.):

Казеин кислотный	1,30
Бура (тетраборат натрия)	0,33
Хозяйственное мыло, 8%-й водный раствор	1,30
Олифа натуральная	0,52
Уайт-спирит (или керосин)	0,25
Вода	6,30

Эмульсию ЛОР приготовляют в две стадии: сначала готовят казеиновый клей, а затем эмульгируют в нем олифу и уайт-спирит. Казеиновый клей готовят нагреванием при 60–70 °С и постоянном перемешивании казеина и буры в 5,5–6 л воды в течение 2–3 ч. После охлаждения в клей вводят раствор хозяйственного мыла, затем при энергичном перемешивании последовательно олифу, уайт-спирит и воду. Перемешивание заканчивают при получении однородной плотной массы белого цвета.

Для приготовления шпатлевки в эмульсию ЛОР при перемешивании вводят просеянный через сито с 200 отверстий на 1 $см^2$ молотый мел в количестве 2–2,5 объема на 1 объем эмульсии.

Для получения краски в 2,5 л эмульсии ЛОР вводят 6–7 кг молотого мела с пигментом и перетирают массу, постепенно добавляя к ней 5–7 л воды. Приготовленная казеиновая краска пригодна к работе в течение 12 ч.

Фасадные краски на основе перхлорвинила (ХВ-161) и хлорсульфированного полиэтилена (ХП-71Ф) выпускаются промышленностью; они дают покрытия со сроком службы 5–6 и 10–12 лет соответственно. Кремнийорганическая эмаль КО-174 производится промышленностью в виде однокомпонентного состава и представляет собой суспензию неорганических и органических пигментов в кремнийорганическом лаке КО-85, растворитель – толуол. Срок службы покрытия 5–7 лет.

Значительно более стойкими являются фасадные краски на основе органосиликатных материалов, которые представляют собой суспензии измельченных силикатов и окислов в растворах органических и элементорганических полимеров. Органосиликатные материалы выпускаются в широкой цветовой гамме – белого, серого, зеленого, коричневого, розового, шарового и черного цветов – и маркируются соответственно ОСМ-5, ОСМ-3, ОС-12-03, ОС-13-04, ОС-13-05, ОС-15-06, ОС-11-07.

Органосиликатные краски представляют собой двухкомпонентные системы и поставляются в комплекте с отвердителем. Отвердителями служат элементорганические соединения: тетрабутоксититан (ТБТ), полибутилтитанат, гексаметилендиаминометилтриэтоксисилан АГМ-3. Благодаря наличию в молекуле АГМ-3 аминогрупп отверждающая способность АГМ-3 выше, чем у ТБТ и ПБТ. Раствор отвердителя в толуоле (1 : 5) необходимо вводить в органосиликатные краски медленно и при энергичном перемешивании. Отвердитель берется в количестве 1% к сухому остатку органосиликатной суспензии.

Для получения рабочего раствора органосиликатную композицию совмещают с отвердителем и добавлением толуола (или ксилола, или уайт-спирита) доводят ее вязкость до необходимого значения. Органосиликатные покрытия имеют хорошую адгезию к кирпичу, штукатурке, бетону, черным металлам; ориентировочный срок службы покрытий 15–20 лет.

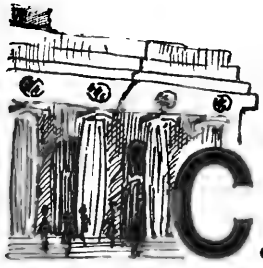
Глава 4

ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В РЕСТАВРАЦИИ БЕТОНА И ЖЕЛЕЗОБЕТОНА

4.1. ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ И РЕСТАВРАЦИИ ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ ИЗ БЕТОНА И ЖЕЛЕЗОБЕТОНА

Убежденность в „вечности" бетона и железобетона позволила архитекторам и строителям в XIX и XX столетиях создать значительные архитектурные ансамбли, уникальные здания, величественные скульптурные произведения. Однако эти строительные материалы имеют определенные ограничения, поскольку вследствие медленно протекающих в бетоне процессов перекристаллизации происходит ослабление связей с металлом и крупным наполнителем, коррозия металлического каркаса. Развитие трещин и проникновение воды в глубь бетонного массива, изменение состава газообразных примесей в воздухе интенсифицирует коррозию железной арматуры. Многометровые скульптурные композиции из железобетона к тому же подвергаются значительным переменным ветровым нагрузкам, и развивающаяся вследствие этого трещиноватость создает угрозу целостности композиций или их частей.

Вопросы реставрации памятников из бетона и железобетона слабо изучены. Это связано как со сложностью отнесения современных зданий к категории памятников истории и культуры, так и с известным нежеланием реставраторов разрабатывать материалы и технологию их реставрации. К восстановлению бетонных и железобетонных зданий и сооружений часто применяют термин „ремонтно-реставрационные работы", подразумевая при этом подчиненное положение реставрации.



4.2. СРЕДСТВА ДЛЯ УКРЕПЛЕНИЯ СООРУЖЕНИЙ И СКЛЕИВАНИЯ ФРАГМЕНТОВ СКУЛЬПТУР

Современные строительные материалы на основе цемента довольно быстро приобретают поверхностные разрушения и глубинные волосяные трещины, в железобетонных конструкциях скульптур появляются разломы по линиям напряжений. Укрепление сооружений и скульптур путем установки дополнительной поперечной арматуры возможно только в тех случаях, когда в материале памятника можно пробить пазы. Для усиления памятников, имеющих повреждение в виде трещин, в последние вводят путем инъекции полимербетон, что обеспечивает равнопрочное соединение расчлененных трещинами участков.

В качестве клеев и мастик для реставрации бетонных и железобетонных сооружений применяют неорганические клеи и цементы (на основе растворимых силикатов, алюмофосфатов и глиноземистого или портландцемента), химически стойкие термореактивные и термопластичные олигомеры и полимеры (фенольные, фурановые, эпоксидные, полиэфирные и полиуретановые смолы, хлоркаучук, бутилкаучук, поливинилхлорид, полиакрилаты), а также смеси органических (полимерных) и неорганических (минеральных) связующих. Так, композиционные материалы — полимерцементы — представляют собой смеси быстротвердеющих минеральных вяжущих веществ с полимерами. Применяют водные дисперсии (или латексы) ПВА и сополимеров винилацетата, полиакрилатов, натурального или синтетических каучуков, а также водорастворимые полимеры, например фенолоформальдегидные, реже эпоксидные смолы. Минеральная составляющая представлена активными (цемент, гипс, известь) или неактивными (грунты) наполнителями. Необходимо выбирать также полимеры, которые хорошо распределяются в формовочной массе и облегчают ее укладку и последующую механическую обработку. При смешении латексов полимеров с минеральными веществами вода связывается гидратирующимися зернами последних, происходит коагуляция латекса, которая по времени должна совпадать с началом схватывания и затвердевания минерального вяжущего. Содержание полимера, вводимого в виде латекса, по отношению к минеральному вяжущему должно составлять 5–20 % (в расчете на сухое вещество), добавляемого в виде водного раствора – 1–2,5 %.

Свойства полимерцементных композиций и бетонов на их основе зависят от количества и природы полимера, условий затвердевания. Полимерные добавки значительно повышают прочность минеральных вяжущих веществ. Так, в случае ПВА прочность полимерцемента при растяжении и изгибе в 2–2,5 раза выше, чем у обычного цемента. Если полимер недостаточно водостоек, то при увлажнении прочность полимерцемента снижается. Очень важна высокая адгезия полимерцемента практически ко всем применяемым в строительстве материалам. При содержании полимера 20–25 % клеящая способность полимерцемента приближается к клеящей способности чистого полимера.

При реставрации каменных полов и восстановлении ступеней лестниц могут быть рекомендованы поливинилацетатные мастики и полимерцементные составы. В состав мастик входят ПВАД, мелкий кварцевый песок, минеральные пигменты и вода. Заделки на основе таких мастик характеризуются высокой прочностью, хорошим сцеплением с основным каменным материалом и долговечностью.

Поливинилацетатные мастики после полного отверждения образуют композиционный материал со следующими физико-механическими показателями:

Плотность, г/см³	1,4
Истираемость, г/см²	0,004
Твердость по ТШР-2, мм, не более	0,03
Водопоглощение за 24 ч, %, не более	12

Для восстановления полов из плит известняка можно применять полимерцементные составы следующей рецептуры, ч. (масс.):

	I	II	III
Портландцемент	1	–	1
Портландцемент белый	–	1	–
Поливинилацетатная дисперсия	0,4	0,6	0,4
Гранитная или мраморная крошка	–	–	2
Речной песок	4	–	–
Каменная мука	–	3	1
Минеральный пигмент	0,3	0,1–0,3	0,1–0,3
Хлорид кальция	–	0,01	0,01
Дихромат аммония	0,015	–	0,015

Полученные из этих составов композиты обладают высокой стойкостью к истиранию, водонепроницаемостью и хорошими декоративными свойствами. Их физико-механические свойства характеризуются следующими показателями:

Плотность, г/см^3	2,05
Прочность на сжатие, МПа	30–35
Твердость по Бринеллю, МПа	38–40
Водопоглощение за 24 ч, %, не более	2

Связующее для полимерцементов с неактивными наполнителями – песчаными, супесчаными и суглинистыми грунтами, топливными шлаками, кирпичным боем и их смесями с грунтами – готовят перед употреблением смешением следующих компонентов, %:

Формалин	43	Тиомочевина	25
Мочевина	31	Сульфат железа (III)	1

Наибольшую прочность (18 МПа) композит приобретает при содержании полимера 12% от массы минерального наполнителя.

Разработаны полимерцементы на основе эпоксидно-диановых смол (ЭД-20, ЭД-16, Э-40, ДЭГ-1 и др.) с добавкой в качестве модификатора полиэфиров (МГФ-9 – продукт поликонденсации метакриловой кислоты, фталевого ангидрида и триэтиленгликоля) или жидких тиоколов (полисульфидные олигомеры) и в качестве отвердителей полиэтиленполиамина или аминофенольного отвердителя АФ-2 (табл. 14). Для улучшения физико-механических свойств, достижения необходимой вязкости, изменения коэффициента температурного расширения и уменьшения усадки при отверждении в полимерцементы на основе эпоксидных смол вводят кварцевый песок, кварц молотый, тальк, портландцемент, графит, аэросил, маршалит. В ряде случаев наполнитель пропитывают растворами КОС (алкилалкоксисиланов, силазанов).

В полимерное связующее последовательно вводят рецептурные количества модификатора, отвердителя и наполнителя. При введении каждого компонента смесь тщательно перемешивают.

Таблица 14. Защитно-конструкционные полимеррастворы (полимерцементы) на основе эпоксидных смол

Компоненты и свойства	Содержание компонентов, ч. (масс.)										
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Состав											
Эпоксидная смола:											
ЭД-16	100	100	100	–	–	–	100	100	100	–	100
ЭД-20	–	–	–	–	100	100	–	–	–	100	–
Дибутилфталат	20	20	20	20	10	–	20	–	20	10	20
Полиэфир МГФ-9	–	–	–	–	–	10	–	20	–	–	–
Жидкий тиокол НВА	–	–	–	–	–	20	–	–	–	–	–
Силановый аппрет	–	–	–	5	–	5	–	–	–	–	–
Полиэтиленполиамин	10	10	10	10	20	20	10	10	10	20	–
Отвердитель АФ-2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	30
Кварцевый песок	–	200	400	600	400	400	–	400	200	200	300
Молотый кварц	–	–	–	–	–	–	400	–	–	–	–
Портландцемент	–	–	–	–	–	–	–	–	200	200	–
Свойства получаемых композитов											
Кубиковая прочность, МПа	71,7	49,8	62,0	51,6	62,3	67,3	67,2	65,7	63,2	64,1	61,0
Прочность при изгибе, МПа	51,5	36,8	32,7	28,0	34,5	–	–	–	–	–	–
Модуль упругости при сжатии $E \cdot 10^{-3}$, МПа	2,06	4,17	8,72	11,8	11,3	9,65	9,42	9,85	9,13	10,8	12,1

Фрагменты бетонных или каменных (в том числе и из искусственного камня) объектов реставрации склеивают адгезионными обмазками – составами без наполнителя (составы I в табл. 14). Небольшие утраты могут быть восполнены мастиковкой полимеррастворами II, IV, X путем их нанесения прямо на бетонную или каменную поверхность, предварительно обработанную адгезионной обмазкой.

Для склеивания фрагментов можно пользоваться пастой, состоящей из 100 ч. (масс.) эпоксидной смолы ЭД-16, 10–15 ч. (масс.) отвердителя (гексаметилендиамин, полиэтиленполиамин, триэтаноламин, смесь полиэтиленполиамина с триэтаноламином), 20 ч. (масс.) пластификатора (дибутилфталат, тиокол жидкий НВБ-2, полиэфир ТМГФ-11 или МГФ-9), 800–1000 ч. (масс.) наполнителя (кварцевый песок, маршалит). Жизнеспособность такой пасты зависит от отвердителя. Так, при температуре 18–20 °С полиэтиленполиамин обеспечивает жизнеспособность композиции 2–4 ч., триэтаноламин – 250 ч. Заменяя часть полиэтиленполиамина на триэтаноламин, можно регулировать жизнеспособность и продолжительность отверждения пасты в сравнительно широком интервале времени.

Для клеевых швов бетона, заделки трещин, мастиковки утрат пригодны пасты на полиэфирных связующих (ПН-1, ПН-3 и др.) с добавкой инициаторов отверждения (бензоилпероксид, гидропероксид, изопропилбензол-гипериз), ускорителей отверждения (нафтенат кобальта) и наполнителей (цемент, молотый кварцевый песок, молотый графит, андезитовая мука и т. д.), ч. (масс):

Полиэфир	100	Ускоритель	5
Инициатор	5	Наполнитель	50–200

Прочность клеевых соединений составляет 4–5 МПа.

Для реставрационного ремонта бетонных сооружений можно применять следующую полимерцементную композицию, ч. (масс.):

ПВАД (или латекс СКС-65ГП)	0,2	Молотый песок	3
Портландцемент	1	Вода	0,6

Для склеивания ячеистых бетонов рекомендуется состав из 100 ч. (масс.) латекса СКС-65ГП и 2 ч. (масс.) казеината аммония с добавкой до 200 ч. (масс.) маршалита.

Высокие механические нагрузки выдерживают клеевые соединения, полученные с помощью композиции следующего состава, ч. (масс.):

ПВАД	0,2	Портландцемент	1
Эпоксидная смола ЭД-20	0,04	Молотый песок	3
Полиэтиленполиамин	0,004	Вода	0,6

Мастики для заделки трещин, консолидации фрагментов, доделки утраченных участков изготовляют на основе натриевого и калиевого стекла. Эти мастики могут быть использованы только для экспонатов или конструкций внутри помещений, так как высокая щелочность составов на жидком стекле приводит к образованию высолов. Ниже приведены рецептуры мастик на основе натриевого и калиевого стекла, ч. (масс.):

Натриевое жидкое стекло		–	–	–
плотность 1,45 г/см³	390–400	–	–	–
плотность 1,38 г/см³	–	360–365	–	–
Калиевое жидкое стекло				
плотность 1,38 г/см³	–	–	34,05	–
плотность 1,34 г/см³	–	–	–	36,0
Кремнефторид натрия	58–60	50–52	5,5–6,2	6,0–6,5
Диабазовая мука	950	–	–	100
Андезитовая мука	–	960	100	–

Для повышения водостойкости и снижения проницаемости в состав подобных мастик вводят фуриловый спирт или 30%-й раствор фенолоформальдегидной резольной смолы в фуриловом спирте, для увеличения деформативности – латекс бутадиен-стирольного каучука СКС-65ГП, для обеспечения высокой адгезионной прочности к бетону, керамике и шлакобетонам – эпоксидную диановую смолу с отвердителем формамидом. Ниже приведены рецептуры таких полимерсиликатных мастик, ч. (масс.):

Натриевое жидкое стекло (плотность 1,45 г/см³)	100	100	100	100
Фуриловый спирт или олигомер ТФС	3	–	3	–
Резольная смола ФРВ, 30%-й раствор	–	3	–	–
Эпоксидная смола ЭД-20	–	–	–	3
Формамид	–	–	–	5
Кремнефторид натрия	15	15	–	–
Андезитовая мука	260	250	265	–
Диабазовая мука	–	–	–	285
Анилинхлорид	0.5	–	–	–

Глубинную пропитку бетона с целью его гидрофобизации и укрепления можно выполнить растворами КОС. Применяют: низковязкие 10–15%-е растворы полиметилфенилсилоксанов (смолы К-9, К-42, К-47, лаки КО-921, КО-845, КО-919, КО-945 и др.) в толуоле или ксилоле с добавлением полиэтилгидридсилоксановой жидкости ГКЖ-94 при необходимости усилить гидрофобность поверхности.

4.3. СРЕДСТВА ДЛЯ ГИДРОФОБИЗАЦИИ И УКРЕПЛЕНИЯ БЕТОННЫХ И ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Гидрофобизацию бетонных и железобетонных поверхностей проводят с помощью полиалкилгидридсилоксанов (например, гидрофобизирующей жидкости ГКЖ-94), применяемых в виде растворов в органических растворителях (уайт-спирит, бензин, толуол, ксилол) или в виде эмульсий. Для продления срока действия и усиления эффекта водозащиты используют смеси полиалкилгидридсилоксанов

с ТЭС или продуктами его частичного гидролиза – этилсиликатом 40 или этилсиликатом 32. В 10–15%-м рабочем растворе или в эмульсии отношение ГКЖ-94 : ТЭС или ГКЖ-94 : этилсиликат составляет от 1 : 3 до 1 : 1.

Для приготовления эмульсий используют воду с низкой жесткостью. Вводить эмульгаторы (ПАВ) для уменьшения жесткости воды не рекомендуется, так как это снижает гидрофобный эффект. Эмульсии КОС в воде целесообразно применять для первичной обработки поверхности, так как частично разрушенные бетонные и железобетонные материалы обычно бывают влажными и водные эмульсии глубже проникают в них. Образование гидрофобной пленки на стенках капилляров и пор способствует более быстрому удалению воды из глубины бетона. После высыхания бетонного массива проводят обработку его поверхности растворами КОС в органических растворителях. Рабочий раствор наносят кистью или из краскораспылителя в 2–3 приема с промежуточным укрыванием объекта полиэтиленом для замедления испарения растворителя с поверхности. Расход рабочего раствора составляет около 300 мл/м^2 в каждом цикле обработки. Формирование покрытия происходит во времени в результате взаимодействия КОС с водой, содержащейся в порах частично разрушенного каменного материала.

Для повышения водостойкости бетона и железобетона и укрепления их поверхности применяют смеси реакционноспособных алкилалкоксисиланов в ТЭС в виде либо 10–15%-х растворов в ксилоле или толуоле, либо водных эмульсий с таким же содержанием КОС, причем ТЭС может служить растворителем для алкилалкоксисиланов. Такую смесь можно приготовить заранее, а на реставрируемом объекте разбавить до 10–15%-й концентрации растворителем (уайт-спиритом, бензином, толуолом, ксилолом) или эмульгировать в воде. Оптимальным является состав, содержащий в равных количествах ТЭС, диэтилдиэтоксисилан и этилтриэтоксисилан. Укрепляющий эффект усиливается, если в подобные составы наряду с КОС вводят также полиорганосилоксаны (смолы К-9, К-42, К-47, К-101, лаки КО-921, КО-815 и др.) и полиакрилаты, например ПБМА-НВ.

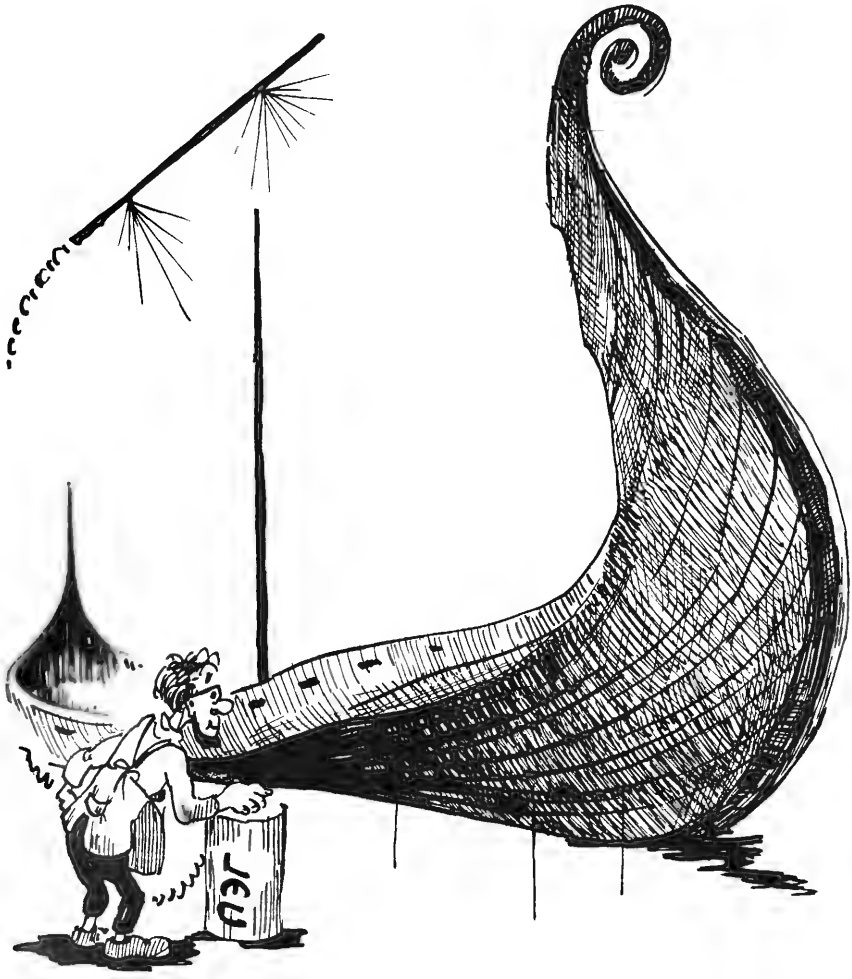
Полиорганосилоксаны добавляют из расчета 20–30% по отношению к мономерам. Количество добавляемого ПБМА-НВ зависит от степени разрушенности бетона, однако оно не должно превышать 7%, во избежание резкого повышения вязкости раствора и снижения скорости и глубины пропитки. После обработки такими составами внешний вид бетона и железобетона и фактура их поверхности не изменяются.

Укрепляющая способность составов на основе полиметилфенилсилоксанов (КО-921, К-9) значительно повышается при введении 10–20% силазанов (МСН-7) или алкилалкокси(арокси)силанов. Обработка бетонов, известняков, песчаников, керамики такими составами повышает прочность каменных материалов в 1,5–3 раза, снижает водопоглощение в 10–20 раз и делает материал морозостойким. При этом такой важный показатель, как паропроницаемость, снижается всего в 1,5–2 раза.

Укрепление поверхности бетонных сооружений достигается также пропиткой эпоксидными и полиэфирными смолами.

Глава 5

ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В РЕСТАВРАЦИИ ДЕРЕВА



5.1. РАЗРУШЕНИЕ ДРЕВЕСИНЫ И ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ЕЕ РЕСТАВРАЦИИ

Дерево было практически первым материалом, который использовал человек. Поэтому в реставрационной практике дерево встречается в зданиях и сооружениях, при археологических раскопках („сухое" и „мокрое"), как основа различных предметов искусства (скульптура, деревянная основа для живописи, резьба по дереву, мебель и т. д.). Дерево как органический материал подвержено старению и воздействию различных разрушающих факторов, из которых основными являются биологические. Поэтому практически во всех случаях реставратор имеет дело с частично разрушенным деревом, т. е. материалом с измененными прочностными и структурными характеристиками, в большей или меньшей степени зараженным грибами и дереворазрушающими насекомыми. Со временем изменяется и химический состав древесины, а из-за разрушения структуры сильно повышается водопоглощение. Так, максимальное содержание воды в простоявшей в воде древесине в зависимости от степени ее разрушения меняется в пределах 120–600%.

Процессы, связанные с реставрацией объектов или предметов из дерева, имеют несколько направлений: очистка поверхности, в случае мокрой древесины – обезвоживание или замещение воды, антисептирование, огнезащитная обработка, глубинная пропитка консервантами, защитная и декоративная обработка поверхности. При этом используются растворы консервантов в воде или органических растворителях. Количество поглощенного консерванта зависит от степени разрушенности древесины и свойств поглощаемого материала. При поглощении растворов полимеров наблюдается постепенное проникновение раствора в структурные элементы древесины, причем полимер отстает от фронта растворителя. После завершения пропитки происходит перераспределение полимера между раствором в межклеточном пространстве и структурными элементами древесины – древесина постепенно обогащается более высокомолекулярными фракциями полимера, что положительно сказывается на физико-механических свойствах образующегося композита. Это определяет желательность длительной пропитки древесины с целью более глубокого проникновения консервантов в структуру древесины.

Знание кинетики пропитки и зависимости поглощаемого количества консерванта от свойств древесины позволяет рассчитать время, необходимое для создания оптимального защитного слоя, и глубину пропитки.

Распределение водорастворимых антисептиков, антипиренов между раствором и древесиной при ее погружении в раствор практически не зависит от концентрации солей в растворе и близко к единице. В случае полимерных растворов имеет место зависимость поглощения от концентрации полимера, его молекулярной массы и наличия функциональных групп, способных взаимодействовать с активными центрами образующих древесину веществ. Как правило, необходимо использовать высококонцентрированные (5–20%-е) растворы полимеров.

5.2. ДЕРЕВО В ИСТОРИЧЕСКИХ ЗДАНИЯХ И СООРУЖЕНИЯХ

В зданиях и сооружениях дерево может служить основным строительным материалом, из него часто изготовлены различные конструкционные или декоративные детали. Чтобы сохранить для будущего частично разрушенную древесину исторических зданий, необходимо обеспечить защиту от биоразрушителей и возможных возгораний, придать древесине механическую прочность, достаточную для несения основной конструкционной нагрузки.

5.2.1. ОГНЕ- И БИОЗАЩИТА ДРЕВЕСИНЫ

Древесина исторических зданий и сооружений в большей или меньшей степени поражена комплексом биоразрушителей, способствующих ее разрушению. Сильно страдают сооружения из дерева и от пожаров.

Обычно для зданий и сооружений из дерева мероприятия по био- и огнезащите проводят одновременно. При этом если борьба с биоразрушителями и возможностью пожаров в новых или новодельных зданиях осуществляется достаточно просто, то предотвращение возгораний и приостановление развития биоразрушителей в зданиях из частично разрушенной древесины, особенно при условии их музеефикации, – сложная задача, поскольку требуется обеспечить безопасность обслуживающего персонала и посетителей.

Введение в древесину защитных и укрепляющих средств может осуществляться с разборкой и без разборки сруба здания. При полной разборке зданий и сооружений появляется возможность тщательного осмотра всех бревен и деревянных деталей. Выявляются места полного разрушения древесины, наличие гнили и пустот, прикрытых внешним слоем здоровой на вид древесины. Все бревна, пораженные грибами или бактериями, изъеденные личинками насекомых, маркируют и откладывают для последующего удаления участков разрушенной древесины и протезирования. Остальные бревна направляют на пропитку.

Бревна с выявленными участками разрушенной древесины подвергают механической обработке. Гнилую и трухлявую древесину удаляют из бревен стамесками, долотом, щетками и кистями. Древесную пыль можно удалить с помощью пылесоса. В вычищенное место вставляют протез-врубку, который должен быть подогнан таким образом, чтобы после его установки не требовалась механическая обработка. Места, в которые устанавливать протез-врубку нецелесообразно, можно заполнить массой, приготовляемой из древесных опилок и мочевиноформальдегидного или кремнийорганического связующего.

Все способы глубинной пропитки древесины длительны. Пропитку бревен и деревянных конструкций полностью разобранного здания можно проводить в ваннах или в автоклавах. Наиболее удобными являются ванны из разрезанных вдоль стальных труб диаметром 1,3—1,5 м с приваренными днищами. В этом случае легко осуществляется слив отработанного раствора, для чего к нижней части ванны приваривается патрубок с краном. Для защиты от коррозии внутренние поверхности ванны покрывают лаком КО-921 или органосиликатным материалом ВН-30 с отвердителем — тетрабутоксититанатом (2%), АГМ-3 (1%) или силазаном МСН-7 (20%).

При обработке зданий без разборки применяется метод прерывистого орошения. Бревна пропитывают в радиальном направлении путем нанесения раствора до насыщения и дают выдержку, в течение которой происходит диффузия раствора не только в глубь массива древесины, но и в ее структурные элементы — полости и стенки клеток. Затем следует повторное нанесение раствора, выдержка и еще 2—3 цикла. Особенно тщательно необходимо обработать торцы бревен. Их обрабатывают в каждом цикле до полного пропитывания древесины консервантом. При условии высокой радиальной трещиноватости старых бревен пропитка практически всего объема бревна при таком методе обработки достигается за 2—3 недели.

При устойчивой и сухой погоде через 10—15 сут после обработки водными огне- и биозащитными растворами сруб в основном просыхает, и можно приступить к следующей операции — гидрофобизирующему укреплению растворами полимеров.

Наиболее распространены огнезащитные составы на основе фосфата и сульфата аммония. Хорошим огнезащитным действием обладают соединения бора — бура (тетраборат натрия), борная кислота и их смеси. Необходимо учитывать, что при изменении соотношения бура : борная кислота меняются растворимость смеси и свойства раствора. Оптимальное соотношение бура : борная кислота = 1,54 : 1. В этом случае в растворе образуется сильнорастворимый пентаборат натрия и растворимость смеси при 20 °С достигает 30%. Ниже приведены рецептуры огнезащитных растворов на основе буры и борной кислоты, которые проявляют также хорошее антисептическое действие, ч. (масс.):

	I	II	III
Гидрофосфат аммония $(NH_4)_2HPO_4$	6	–	–
Сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$	14	–	17,5

Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4	–	–	2,5
Бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	–	10	–
Борная кислота H_3BO_3	–	10	–
Фторид натрия NaF	1,5	–	1,5
Вода	78,5	80	78,5

Антипирены на основе соединений бора применяют в комбинации с хром-медными антисептиками, причем капиллярная и диффузионная проникающая способность антипиренов выше, чем у антисептиков, поэтому они проникают в более глубокие слои древесины и поэтому меньше подвержены вымыванию. Приведенные ниже составы на основе соединений бора, пентахлорфенолята натрия, хром- и медьсодержащих солей являются одновременно антипиренами и антисептиками, %:

	I	II	III
Борная кислота H_3BO_3	25–45	30–45	25–40
Бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	25–45	–	25–40
Пентахлорфенолят натрия C_6Cl_5ONa	10–50	8–40	–
Дихромат натрия $Na_2Cr_2O_7$	–	–	10–25
Сульфат меди (II) $CuSO_4$	–	–	10–25
Уксусная кислота CH_3COOH	–	–	0,2–1,0
Карбонат натрия Na_2CO_3	–	30–45	–

В последнее время для огнезащиты деревянных зданий и сооружений, особенно в сочетании с водорастворимыми антисептиками (бура, борная кислота, хром-медные препараты и т.д.), успешно применяется фосфат мочевины, вытесняющий из реставрационной практики растворы гидрофосфата аммония с сульфатом аммония. Путем конденсации мочевины с ортофосфорной кислотой получают водорастворимый препарат КМ, введение 10–15 % которого предохраняет древесину от возгорания при воздействии открытого огня.

На основе фосфата мочевины создаются эффективные комплексные составы, например, г/л:

Фосфат мочевины	100
Бромид аммония	50
Гексаметилентетрамин	10–15

Для глубинной и поверхностной защиты древесины от воздействия огня и биоразрушителей синтезированы соединения на основе мочевины или меламина и дициандиамина, формальдегида и фосфорной кислоты.

Значительное повышение биостойкости и снижение возгораемости древесины достигается при пропитке ее 15 %-м водным раствором тетрафторбората аммония. Раствор способен полностью проникать через заболонь и на 1,5–2,0 мм в ядровую древесину. Последующая обработка пропитанной древесины в горячем (120 °С) петролатуме делает ее стойкой в условиях переменной влажности при сохранении био- и огнезащитных свойств.

Многие антисептики и антипирены хорошо растворяются в воде, и поэтому легко вымываются из древесины. Наиболее устойчивым

к вымыванию является хром-медный антисептик ХМ-32, содержащий 3 ч. (масс.) дихромата щелочного металла и 2 ч. (масс.) сульфата меди. Ниже приведены составы хром-медных антисептиков, %:

	ХМ-32	ХМХЦ	ХМА	ХМФ	ХМК
Дихромат натрия	60	20	20	50	50
Сульфат меди	40	10	10	30	40
Хлорид цинка	–	70	–	–	–
Кремнефторид аммония	–	–	70	–	–
Фторид натрия	–	–	–	20	–
Кремнефторид натрия	–	–	–	–	10

Большая группа антисептиков содержит соли хрома, меди, мышьяка, цинка, которые образуют в древесине соединения, высокотоксичные для грибов и насекомых, но нерастворимые в воде и поэтому практически безопасные для теплокровных животных. Ниже указаны составы таких антисептиков, %:

	Эрлит	Болиден	Хемонит	Лахотухо	Аску	Селькур	Таналит
Дихромат натрия	28	16,5	–	–	55,5	47,5	37,5
Сульфат меди	28	–	41	10	33,3	50	–
Сульфат цинка	–	43,0	–	10	–	–	–
Оксид мышьяка (V)	–	39,5	15,4	50	11,2	–	25
Едкий натр	–	–	12,8	–	–	–	–
Гидроксид аммония	24	–	30,8	–	–	–	–
Хромовый ангидрид	–	–	–	30	–	1,68	–
Фторид натрия	–	–	–	–	–	–	25
Динитрофенол, смесь изомеров	–	–	–	–	–	–	12,5
Борфторид аммония	20	–	–	–	–	–	–

Комплексная защита древесины может быть осуществлена обработкой либо последовательно растворами антисептиков и антипиренов, а затем укрепляющими растворами полимеров, либо раствором, содержащим все необходимые компоненты. Применение находят комплексные защитные и укрепляющие составы для древесины, растворимые как в воде, так и в органических растворителях. Предложен следующий водорастворимый пропиточный состав, %:

Фенолоспирты	80–90
Борная кислота	2–4
Боротран (триэтаноламинборат)	1–2

Древесину пропитывают водным раствором этого состава и высушивают. Затем проводят полимеризацию фенолоспиртов в древесине нагреванием при 105–120 °С. В результате такой обработки у древесины повышается влаго- и водостойкость, механическая прочность, стойкость к грибным поражениям и воздействию огня.

Повышение биостойкости и снижение возгораемости древесины достигается при пропитке ее 15 %-м водным раствором тетрафторбората аммония по способу „прогрев – холодная ванна", при этом температу-

ра горячего раствора 91–95 °С, холодного 21–25 °С. Глубина проникновения раствора в ядровую древесину сосны при выдержке в каждой ванне в течение 1 ч составляет 1,5–2 мм. Влажную древесину переносят в ванну с петролатумом, нагретым до 120 °С, и выдерживают для просушки при этой температуре 40 мин, заменяют петролатум на сухой с температурой 85 °С и выдерживают древесину еще 1 ч. После такой обработки древесина становится огне- и биостойкой и не меняет размеры при изменении влажности.

Последовательная пропитка древесины продуктом конденсации фосфорной кислоты с мочевиной (препарат КМ) и КОС дает синергический эффект огнезащиты. Применение в качестве антипирена смеси буры с борной кислотой и введение в КМ борфторидов придают системе биозащитные функции, а использование в качестве КОС силазанов (МСН-7) или их смесей с силоксанами (КО-921, К-9) позволяет улучшить физико-механические характеристики частично разрушенной древесины.

Карбамидные и карбамидно-фурановые смолы также проявляют значительное огнезащитное действие. При пропитке ими древесины с последующим термокаталитическим отверждением благодаря взаимодействию полимера с компонентами древесины образуются трудногорючие материалы и существенно повышаются физико-механические показатели модифицированной древесины. Наилучшие результаты дает карбамидно-фурановая смола, которая представляет собой продукт поликонденсации мочевины, формальдегида и фурфурилового спирта.

Комплексную защиту древесины обеспечивают также пропиточные составы на основе перхлорвиниловых олигомеров, галогенсодержащих эфиров фосфорной и борной кислот в сочетании с полимерами акрилового ряда и КОС.

5.2.2. КОНСЕРВАЦИЯ И УКРЕПЛЕНИЕ ДРЕВЕСИНЫ

Введение консервантов в поры частично разрушенной древесины не следует рассматривать как ухудшение, обесценивание памятника. Скорее наоборот — консервация путем введения в структуру древесины веществ долговременного действия повышает историческую ценность памятника, является вкладом нашей эпохи в материальную историю.

Для пропитки древесины в зданиях и сооружениях, находящихся на открытом воздухе, нецелесообразно применять полиакрилаты и ПВБ, так как эти полимеры не проникают глубоко в древесину в радиальном направлении и недостаточно устойчивы к атмосферным воздействиям. Не рекомендуется использовать и эпоксидные смолы (эпидиан, аралдит и др.), имеющие невысокую стойкость к УФ-облучению.

Большой интерес для укрепления частично разрушенной древесины представляют мономерные системы и форполимеры. Так, 20–30%-й раствор смеси форполимера изоцианата с полиэтиленгликолем обладает низкой вязкостью и легко проникает в глубь древесины. В результате взаимодействия свободных изоцианатных групп с содержащейся в древе-

сине водой, образуются полиуретаны, и прочность частично разрушенной древесины резко повышается.

Для консервации древесины в памятниках деревянного зодчества пригодны полиметил- и полибутилметакрилаты, винифлекс – сополимер винилхлорида с винилизобутиловым эфиром, акриловые смолы и сополимеры акрилатов. Широкое применение находит акриловая смола Paraloid B-72 (растворы в толуоле, ксилоле), эпоксидные смолы. Для достижения эффекта, укрепления в древесину необходимо вводить 15–30% смолы. Длительное наблюдение за древесиной, пропитанной акрилатами, показало, что со временем происходит деструкция как самих полимеров, так и композитов на их основе.

С осторожностью следует применять для укрепления древесины полиуретановые смолы. При пропитке этими смолами достигается практически полное объемное заполнение древесины. Модифицированная полиуретанами древесина становится жесткой и хрупкой, наблюдается подтягивание смолы к поверхности, сжатие волокон и развитие микротрещин. Низка стойкость полиуретанов к фотоокислительной деструкции. Введение в смолу отвердителей позволяет за 1–2 сут достичь укрепляющего эффекта, без отвердителей отверждение может длиться несколько месяцев, но при этом практически не происходит усадки.

Из эпоксидных смол для укрепления древесины рекомендуют использовать эпидиан-5, ЭД-6, ЭД-20. Применяют 15–30%-е растворы эпоксидных смол в ксилоле, бензоле, толуоле, ацетоне, циклогексаноне.

Наибольшей подвижностью обладают растворы в ацетоне, но высокая летучесть ацетона снижает глубину пропитки. Поскольку ацетон хорошо смешивается с водой, целесообразно проводить предварительную пропитку влажной древесины ацетоном, а затем уже обрабатывать ее ацетоновыми растворами эпоксидных смол. Это способствует более глубокому проникновению их в древесину. Пропитку небольших предметов из дерева лучше всего проводить в автоклавах с переменным давлением.

Следует отметить, что модификация эпоксидными и полиуретановыми смолами вызывает непроходящее после отверждения потемнение древесины.

Для укрепления неокрашенного сухого частично разрушенного дерева можно применять растворы мочевино-, меламино-, феноло- и резорциноформальдегидных олигомеров. Несмотря на высокую стоимость резорцина, последние предпочтительны, так как дерево, укрепленное резорциноформальдегидными олигомерами имеет высокие физико-механические показатели и хорошую стойкость в атмосферных условиях.

В качестве пластификаторов в пропиточные составы на основе перечисленных олигомеров рекомендуется вводить глицерин или другие многоатомные спирты, перспективно использование водо- и спирторастворимых полиэтиленгликолей с молекулярной массой 400–1000. В качестве отвердителя для этих олигомеров в реставрационной практике обычно используют хлорид аммония в количестве 10% к массе олигомера.

Эффективными пропиточными составами для древесины являются растворы ПММА в метилметакрилате или стироле с диметиланилином в качестве ускорителя полимеризации и бензоилпероксидом в качестве инициатора. Легкоподвижная жидкость через 5–10 ч (в зависимости от содержания отверждающих агентов) превращается в прочную стекловидную массу, надежно укрепляющую древесину.

Обладающие хорошей проникающей способностью мономеры – стирол, метилметакрилат – могут быть отверждены в массиве древесины не только под действием катализаторов, но и в результате нагревания, γ-облучения. Высокая летучесть и токсичность этих мономеров ограничивают их применение в реставрационной практике.

Частично разрушенную древесину можно пропитывать растворами акриловых полимеров (ПБМА, БМК-5, 40БМ, 80БМ и др.) в ксилоле, толуоле, их смесях с этанолом, в ацетоне или низших эфирах. Эти материалы дают хороший укрепляющий эффект, причем физико-механические показатели модифицированной древесины повышаются при увеличении количества вводимого в нее полимера, но имеют незначительную глубину проникновения. Выпускаемые промышленностью полимеры характеризуются высокой полидисперсностью по молекулярным массам. Макромолекулы большой молекулярной массы создают в древесине приповерхностную зону высокой концентрации (корка), что отрицательно влияет на сохранность массивной древесины при перепадах температуры и влажности.

С ростом концентрации полимеров в растворах поглощение полимера древесиной повышается:

Содержание полимера в растворе, %	5	10	15	20	30	40
Количество поглощенного древесиной полимера, %						
фенолоспирты	14,0	22,0	27,0	30,5	39,5	47,2
ПБМА-НВ	4,9	8,0	12,5	16,2	22,6	–
К-9	10,0	17,5	24,0	30,0	40,0	48,0
МСН-7	13,0	20,0	27,5	34,0	45,5	55,5

Оптимальными являются 10–20%-е растворы – при этих концентрациях вязкость растворов невелика (см. стр. 24), поэтому можно осуществить глубинную пропитку и ввести в древесину 15–35 % полимера, что достаточно для укрепления частично разрушенной древесины.

Высокими физико-механическими показателями характеризуется частично разрушенная древесина после глубинной пропитки кремнийорганическими материалами. Так, метилфенилсилоксановые олигомеры имеют низкую вязкость и высокую проникающую способность, а наличие в них концевых гидроксильных групп определяет возможность взаимодействия с активными группами целлюлозно-лигнинового комплекса древесины. Когезионные и адгезионные характеристики полиорганосилоксанов могут быть улучшены сочетанием их с акриловыми или виниловыми полимерами, а также с силазанами.

5.2.3. ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ДРЕВЕСИНЕ

Защиту древесины от внешних воздействий можно обеспечить не только пропиткой ее в объеме (модификацией), но и созданием на ее поверхности защитно-декоративного покрытия.

Для получения огнезащитных покрытий используют композиции на основе феноло- и мочевиноформальдегидных смол, хлорсодержащих каучуков, галогенсодержащих виниловых полимеров (ПВХ и сополимеры винилхлорида, перхлорвинил), содержащие пластификаторы – эфиры фосфорной кислоты (например, трихлорэтилфосфат), хлорпарафины; наполнители – карбонат кальция, магния или цинка, доломит, сульфат бария, асбест, вермикулит, силикат свинца, бораты и пигменты, например оксиды сурьмы и висмута, полученные высокотемпературным сплавлением соли кремниевой кислоты (силикатные краски).

Поливинилхлорид растворим в некоторых органических растворителях и легко набухает в жидких пластификаторах – эфирах: дибутилфталате, трикрезилфосфате, трихлорэтилфосфате и др.

В огнезащитные краски по древесине на основе ПВХ, содержащие трикрезилфосфат и трифенилфосфат, а также карбонат цинка, в качестве антисептической добавки рекомендуется добавлять нафтенат цинка или пентахлорфенол. Для повышения адгезии в краски вводят ПБМА или другие полиакрилаты (БМК-5, 40БМ, 80БМ).

Аналогичные краски могут быть получены на основе сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом. Сополимер обладает хорошей адгезией и образует водостойкую пленку, выпускается и используется преимущественно в виде водных дисперсий. Предложены защитные краски следующего состава, ч. (масс.):

Латекс сополимера (в расчете на сухой остаток)	15,0	Литопон	7,8
		Крахмал	5,6
Фосфат аммония	47,0	Диоксид титана	3,9
Альгинат натрия	15,0	Борная кислота	1,5
Мочевина	10,4	Вода	60,0
Параформальдегид	8,5		

Перхлорвинил отличается растворимостью и меньшей горючестью, чем ПВХ. Ниже приведена рецептура краски на основе перхлорвинила, ч. (масс.):

Перхлорвинил	10,5	Сплав К-6	4,2
Пигменты	14,7	Растворитель (15% бутилацетата, 25% ацетона и 60% толуола)	63,2
Хлорпарафин	7,4		

В краски на основе галогенсодержащих виниловых полимеров в качестве антисептика можно вводить также трибутилоловосодержащие акриловые сополимеры. Так, введение 0,02–0,5% политрибутилоловоакрилата невысокой степени полимеризации позволяет на длительное время защитить древесину от поражения грибами, препятствует развитию насекомых, мхов и лишайников.

5.2.4. ТОНИРОВАНИЕ НОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ

При реставрации деревянных зданий и сооружений приходится частично заменять бревна сруба, доски облицовки, резные детали. Новая древесина своей светлой окраской разрушает цветовое единство здания. Чтобы этого не происходило, ее окрашивают (патинируют, тонируют) в разные цвета, гармонирующие с цветом старой древесины. Патинирование сочетают с антисептированием и повышением атмосферостойкости.

Для патинирования древесины применяют водо- и спирторастворимые краски, соли металлов, дубильные вещества, бейцы. Бейцы представляют собой протравные красители природного происхождения в растворенном состоянии. Они успешно окрашивают древесину различных пород (дуб и хвойные несколько хуже остальных), но не светостойки.

Светостойкое тонирование достигается при последовательной обработке древесины двумя растворами. Вначале древесину пропитывают пирогаллолом, таннином или другими дубильными веществами, а затем через 5–8 ч обрабатывают солями металлов – дихроматом калия, хлоридом меди или железа, сульфатом меди. Изменение окраски наступает через 3–4 недели, а водо- и светостойкость достигается уже через 2–3 сут.

Придаваемый древесине цвет зависит от вида и концентрации первого и второго растворов. Так, обработка древесины вначале 2,5 %-м раствором таннина, а затем 1,5 %-м раствором хлоридов железа и меди (1 : 1) дает интенсивную серо-коричневую окраску. При обработке древесины вначале раствором пирокатехина (1,5–30 г/л), а затем раствором хлорида железа, хлорида меди и дихромата калия (1 : 1 : 1, суммарная концентрация 1,5–30 г/л) получают устойчивую окраску от коричневой до темно-коричневой.

При окрашивании древесины рекомендуется избегать прямого солнечного света.

5.3. АРХЕОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕРЕВО

При археологических раскопках находят деревянные предметы различной степени сохранности. Поэтому возникло новое направление в реставрационной практике – разработка материалов и технологий их применения для сохранения древесины, длительное время (столетия, тысячелетия) находившейся в воде или в земле. Возрастающий объем археологических раскопок, появление подводной археологии стимулируют развитие этого направления.

Археологическая древесина в зависимости от условий ее залегания может быть относительно сухой или водонасыщенной („мокрой"), этим определяется характер ее обработки.

5.3.1. СРЕДСТВА ДЛЯ КОНСЕРВАЦИИ „МОКРОЙ" ДРЕВЕСИНЫ

„Мокрая" археологическая древесина при высыхании изменяет размеры и форму. Поэтому извлеченные из раскопа деревянные предметы либо изолируют от окружающей атмосферы (вкладывают в герметичные полиэтиленовые пакеты, заворачивают в парафинированную бумагу и т. п.), либо перевозят в музей или реставрационную мастерскую в сосуде с водой или глицерином, в который добавлен антисептик.

Для консервации мокрую археологическую древесину пропитывают веществами, замещающими воду в межклеточных пространствах. Древесина трудно поддается пропитке, несмотря на развитую капиллярно-пористую систему. Эффективность пропитки зависит от свойств пропиточного раствора (вязкости, полярности, поверхностного натяжения) и его способности сохранять гомогенность при изменении содержания воды. Если консервант растворим в органическом растворителе, не смешивающемся с водой, проводят постепенное замещение воды на переходные растворители (ацетон, этиловый спирт), которые далее замещают необходимым для введения консерванта растворителем.

Хорошими консервантами мокрой археологической древесины являются водорастворимые фенолоспирты, а также глицерин с последующей обработкой алюмо-калиевыми квасцами, однако глицерин изменяет цвет древесины. Фенолоформальдегидные олигомеры укрепляют и антисептируют разрушенную древесину, стабилизируют ее размеры, но со временем в них происходят структурные изменения, приводящие иногда к нарушению целостности предмета. Наилучшие результаты при консервации мокрой археологической древесины дают полиэтиленгликоли.

Для временной консервации мокрой археологической древесины (для сохранения ее при перевозке от места извлечения до реставрационной мастерской) можно наносить на поверхность вещества, создающие защитные пленки, – креозот и льняное масло, льняное масло и этиловый спирт, глицерин, формальдегид, шеллак, карболинеум, петролатум, канифоль, фенол, ПВС. К таким веществам обычно добавляют антисептические средства.

Удаление воды из древесины с помощью замещающих жидкостей проводят 3–4-кратным вымачиванием последовательно в смесях растворителей: вода – этиловый спирт – диэтиловый эфир; вода – ацетон – диэтиловый эфир; вода – диоксан – диэтиловый эфир. При удалении последней смеси растворителей остается сильно пористая сухая древесина без объемных изменений, которая может быть насыщена для укрепления различными полимерами с добавками антисептиков.

Довольно часто для пропитки древесины используют природные смолы – шеллак, даммару, мастикс, канифоль, камфару, иногда в сочетании

с восками и льняным маслом. Эти смолы растворяют в метиловом спирте, диэтиловом эфире, ксилоле, *трет*-бутиловом спирте, толуоле, бензоле, этил- и метилцеллозольве.

Успешно применяются синтетические мономеры и олигомеры, коэффициент диффузии которых в древесину сопоставим с коэффициентом диффузии воды. Полимеризацию мономеров (метил- и бутилметакрилаты, 2-гидроксиэтилметакрилат) осуществляют путем нагревания предмета, пропитанного мономером с добавкой инициатора полимеризации — бензоилпероксида или лаурилпероксида (1–2% при низких температурах, 0,5% при высоких температурах полимеризации). Хорошие результаты дает пропитка древесины смесью диметилсилоксановых и акрилатных олигомеров с бензоилпероксидом в качестве инициатора. Полимеризацию проводят нагреванием пропитанной древесины до 55 °С.

После удаления из мокрой древесины воды путем ее последовательного замещения растворителями для консервации могут быть использованы следующие термопластичные и термореактивные полимеры: ПВБ, ПММА, ПБМА, ПВА, ПВХ, эпоксидные, феноло-, мочевино- и меламиноформальдегидные олигомеры, полиэфирные смолы. Из фенолоформальдегидных смол применяют как водорастворимые низкомолекулярные олигомеры — фенолоспирты, так и более высокомолекулярные растворимые в органических растворителях соединения.

В пропиточные растворы на основе феноло-, мочевино- или меламиноформальдегидных смол вводят отвердитель — 2%-й раствор хлорида аммония. Для пропитки предметы либо погружают в ванну с раствором на 6–12 ч, либо наносят раствор кистью. При всех способах пропитки для придания древесине достаточной механической прочности в нее необходимо ввести 30–50 г смолы на 1 кг массы сухой древесины. Сушку после пропитки следует проводить медленно, с этой целью пропитанный предмет покрывают полиэтиленовой пленкой. Если в качестве растворителя для мочевиноформальдегидных смол используют смесь, состоящую из 20% воды, 55% этилового спирта и 25% глицерина или этиленгликоля, процесс пропитки происходит замедленно (сутки, недели), но при этом обеспечивается более глубокое проникновение смолы в клеточные стенки древесины.

К недостаткам этих консервантов относятся усадочные явления, недолговечность и способность окрашивать древесину в желтовато-коричневый цвет.

Для консервации мокрой археологической древесины широко используют полиэтиленгликоль (ПЭГ). Пропитку проводят либо непрерывным или периодическим орошением (для крупногабаритных предметов), либо выдержкой в ваннах. Выпускаемые промышленностью марки ПЭГ различаются молекулярной массой, которая определяет как свойства полимера, так и характер процесса диффузной пропитки древесины (табл. 15).

Для пропитки археологической древесины, в том числе и мокрой, можно использовать также водорастворимые сложные эфиры целлюлозы, гидроксиэтилцеллюлозу, гидроксипропилметилцеллюлозу, Na-КМЦ.

Таблица 15. Характеристика различных марок полиэтиленгликоля

Марка ПЭГ	Средняя молекулярная масса	Температура замерзания, °С	Растворимость в воде при 20 °С, г/100 г H_2O	Сравнительная гигроскопичность
ПЭГ-200	190–210	–15	100	80
ПЭГ-300	286–315	–10	100	70
ПЭГ-400	380–420	6	100	60
ПЭГ-600	570–630	20	100	45
ПЭГ-1000	950–1050	38	70	5
ПЭГ-1500	1500–2300	45	60	–
ПЭГ-4000	3000–3700	52	60	–
ПЭГ-6000	6000–7500	58	50	–

Интересным, хотя и достаточно сложным, является способ укрепления и стабилизации мокрой древесины обработкой вначале соединениями хрома, а затем льняным маслом. Рекомендуется следующий состав для обработки, г:

Вода	1000
Дихромат калия	250
Оксид хрома (III)	100

Пропитку проводят либо в ваннах, либо, чтобы ускорить процесс и достичь большей глубины проникновения консерванта, в автоклавах по циклу вакуум – давление. После медленной сушки пропитанную древесину погружают в ванну с льняным маслом, которое заполняет поры древесины, окисляется (оксидом хрома) и, полимеризуясь, затвердевает, стабилизируя размеры древесины. Древесина становится водостойкой и не подвергается действию биоразрушителей, правда, при этом несколько снижается ее эластичность и повышается хрупкость.

5.3.2. СРЕДСТВА ДЛЯ КОНСЕРВАЦИИ „СУХОЙ" ДРЕВЕСИНЫ

„Сухая" древесина (содержание воды не более 22 %) может быть укреплена составами на основе ПЭГ, ПММА, ПБМА. 3–10 %-й раствор ПЭГ-4000 в смеси дихлорэтана и тетрахлорметана (четыреххлористого углерода) имеет высокую проникающую способность и хорошо пропитывает сухую древесину. 10 %-й раствор ПЭГ-4000 в этиловом спирте (с небольшим количеством воды) позволяет восстановить прочность и эластичность пробковых пластин.

Надежным средством поверхностного укрепления древесины является ее обработка раствором, состоящим из 3 % акриловой смолы Paraloid B-72, 2 % космолоида (полиэтиленовый воск) и 95 % толуола. Толуол может быть на 25 % заменен скипидаром.

Хорошие результаты по укреплению экспонатов из сухого дерева, в том числе и обгорелого, дает спиртовый раствор ПВА.

Находит применение композиция следующего состава, ч. (масс.):

ПЭГ-6000	75	Даммара	25
Пчелиный воск	50	Канифоль	25

Растопленную на водяной бане смесь смешивают со скипидаром (или терпентином) в соотношении 2 : 1 и горячей смесью заливают разрушенную древесину. Обработку необходимо проводить несколько раз с промежуточным нагреванием инфракрасными лампами. Достигается хорошее проникновение в глубину древесины, укрепленная древесина сохраняет прочность и внешний вид.

Для стабилизации сухую частично разрушенную древесину пропитывают раствором триметилбората в метиловом спирте в автоклаве с переменным давлением (для лучшего проникновения) и после высушивания (удаления растворителя) обрабатывают парами формальдегида. Взаимодействие целлюлозы, входящей в состав клеточных стенок древесины, с триметилборатом и с альдегидом приводит к образованию в древесине разветвленной полимерной сетки, благодаря чему восстанавливается ее механическая прочность и снижается водопоглощение.

Новые возможности открываются при использовании для укрепления и модификации сухой древесины низковязких растворов КОС, способных глубоко проникать в древесину. Так, скорость движения 5–10%-х растворов метилфенилсилоксанового олигомера (КО-921, К-9) вдоль волокон свежей древесины около 10 см/ч, в радиальном направлении 0,1–0,2 см/ч. ПБМ-НВ за сутки может проникнуть вдоль волокон на 8–10 см. В частично разрушенной древесине скорость движения и количество поглощенного полимера возрастают.

Для пропитки используют: полиметилфенилсилоксаны (КО-921, К-9, К-42, К-47), полиметилсилазаны и алкилсилианоляты (МСН-7, ГКЖ-8, К15/3 и др.), тетраэтоксисилан и продукты его частичного гидролиза (этилсиликат-32, этилсиликат-40), алкил (арил) алкоксисиланы. Многие кремнийорганические модификаторы хорошо сочетаются с широко применяемым для укрепления древесины полибутилметакрилатом. Так, в полиорганосилоксаны вводят ПБМА в виде 5%-го толуольного раствора при соотношении КОС : ПБМА от 1 : 5 до 5 : 1.

При реставрации памятников деревянного зодчества довольно часто приходится встречаться с разрушением бревен сруба биоразрушителями при сохранении целостности наружной части бревен. В этом случае или заменяют отдельные венцы сруба, или ставят так называемый протез (заменяют часть бревна на новое), или освобождают внутреннюю полость бревна от деградированной древесины и образовавшуюся полость заполняют композицией из опилок и связующего. Вначале внутреннюю полость бревна очищают от пылеобразной разрушенной древесины и в полость закачивают кремнийорганический лак КО-921 или органосиликатный материал типа Е-2 для пропитки древесины с целью ее укрепления, гидрофобизации и подавления жизнеспособности биоразрушителей. Готовят пластическую массу из кремнийорганического лака или органосиликатного материала и опилок. Соотношение компонентов подбирают таким образом, чтобы было удобно ввести эту массу в полость бревна и уплотнить ее. В результате такой обработки восстанавливается 60–70% механической прочности исходной древесины и сохраняется ее газопроницаемость (не менее 25% от первоначальной).

Таблица 16. Характеристика древесины,

Полимер	Содержание полимера в растворе, %	Свежая древесина		
		Поглощение полимера, %	Водопоглощение за 3 сут, %	Прочность на сжатие, % к исходной
Немодифицированная древесина	–	–	122,7	100
Сополимер БМК-5	10	8,26	42,0	110
ПБМА-НВ	10	5,03	82,0	105
Акриловая смола Paraloid B-72	10	9,53	70,3	111
Эпоксидная смола ЭД-6	10	11,53	81,3	108
Полисилазан МСН-7	25	25,90	48,0	115
Полиуретановый олигомер УР-19	25	19,36	13,6	118

Примечание. Относительные значения прочности древесины свежей, повре

Введение в модифицирующие составы на основе КОС 20–30% ПБМА, ПММА, акриловых сополимеров (БМК-5, 40БМ, 80БМ), ПВБ способствует повышению адгезии.

Для модификации частично разрушенной древесины предложен следующий состав, %:

Полиметилфенилсилоксан (КО-921, К-9)	50
Полиметилсилазан (МНС-7)	25
ПБМА-НВ	25

Состав применяют в виде 20%-го (по сумме компонентов) раствора в ксилоле. Его можно наносить кистью или поливом в древесину с торца, через боковые стенки фрагментов и трещины. При расходе 1 л раствора на 1 дм^2 обрабатываемой поверхности в древесину вводится около 200 г полимера с глубиной пропитки до 5–6 см.

Компоненты модифицирующего состава после удаления растворителя медленно взаимодействуют между собой и с активными центрами древесины, поэтому процесс укрепления продолжается несколько недель. Это имеет положительное значение, так как при медленном отверждении снижается влияние внутренних напряжений.

Для заделки трещин и склеивания фрагментов древесины предложены различные клеи-расплавы. Так, находит применение воскосмоляная мастика на основе ПБМА и КОС следующего состава, ч. (масс.):

Воск пчелиный	4	ПБМА-НВ	2
Канифоль	2	Смола К-9	0,5

Мастику готовят смешением компонентов при нагревании до 85–95 °С.

Большие трещины и полости бревен после удаления гнилой древесины заполняют смесью древесных опилок и пигмента под цвет данного дерева с 10–20%-м раствором КОС и ПБМА при соотношении опил-

модифицированной растворами полимеров

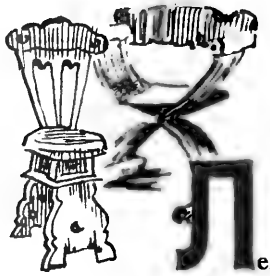
Древесина, поврежденная гнилью			Древесина, поврежденная насекомыми		
Поглощение полимера, %	Водопоглощение за 3 сут, %	Прочность на сжатие, % к исходной	Поглощение полимера, %	Водопоглощение за 3 сут, %	Прочность на сжатие, % к исходной
–	195,8	100	–	176,1	100
21,0	152,0	190	13,10	115,9	202
21,47	186,9	80	8,40	136,2	197
17,9	197,3	108	14,03	117,9	171
22,13	158,9	140	14,06	107,7	195
47,57	92,5	260	32,06	82,7	212
59,66	52,3	222	27,60	80,6	218

жденной насекомыми и поврежденной гнилью 1; 0,5 и 0,16.

ки : КОС : ПБМА = 6 : 1 : 1. Полное закрепление материала наступает после постепенной полимеризации КОС в течение 50–90 сут при положительных температурах.

При реставрации деревянной скульптуры, длительно экспонировавшейся на открытом воздухе, необходимо укрепить частично разрушенную древесину и соединить фрагменты скульптуры. Применяемые для реставрации материалы должны обеспечивать долговременное сохранение материала скульптуры с учетом социально значимого времени будущего существования данного памятника истории и культуры. Таким образом, долговечность (неизменность свойств) материалов для модификации древесины в музейных экспонатах должна быть, по крайней мере, в пределах нескольких десятилетий. Этому требованию отвечают КОС.

Данные табл. 16 иллюстрируют эффективность различных полимеров, применяемых для модификации сухой древесины.



5.4. ДЕРЕВО В СКУЛЬПТУРЕ, МЕБЕЛИ И МУЗЕЙНЫХ ЭКСПОНАТАХ

Легкая обрабатываемость дерева механическими методами способствовала его использованию с древнейших времен для изготовления предметов искусства, элементов вооружения, памятных и культовых изделий. По мере развития цивилизации расширяется ассортимент применяемых человеком материалов, но дерево и до настоящего времени имеет большое значение как во многих отраслях народного

хозяйства, так и в народных промыслах и искусстве. Деревянная скульптура и мебель не только украшает интерьеры зданий, но часто является обязательным элементом убранств парков и садов.

При реставрации изделий из дерева их очищают от старых покрытий, отбеливают, антисептируют, окрашивают, покрывают лаками и красками, отделывают другими материалами.

5.4.1. СРЕДСТВА ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТИ

Старые покрытия удаляют в ходе реставрации в том случае, если они нанесены при ранее выполненной реставрации, значительно разрушены, под покрытием частично скрыта текстура древесины, имеются дефекты поверхности. Старые покрытия удаляют растворителями, смывками или всухую механическими способами – специальными инструментами и шлифовальными шкурками. Следует начинать с наиболее простых и слабых растворителей – уайт-спирита, этилового спирта, нашатырного спирта. Если с помощью этих растворителей не удается снять покрытие, переходят к более эффективным растворителям или их смесям (смывкам).

Наиболее широко применяется смывка АФТ-1, с помощью которой удаляют смоляные и нитратцеллюлозные покрытия.

Для удаления покрытий на вертикальных и сложнопрофилированных поверхностях пригодны консистентные и пленкообразующие смывки, например пастообразная смывка следующего состава, %:

Этилцеллюлоза	10
Стеарин (парафин)	30
Спирто-ацетоновая смесь (1 : 1)	60

Спирто-ацетоновая смесь частично может быть заменена другими растворителями – эфирами, хлорированными углеводородами и др.

В качестве медленно действующих растворителей рекомендованы смывки на основе пленкообразующих полимеров – ПВА, ПВС, латексов каучуков. Консистентная смывка из ПВАД, содержащая 1–5 % глицерина в качестве антиадгезива и 3–5 % органического растворителя, после испарения воды и растворителя образует на очищаемом изделии эластичную пленку, включающую растворенное загрязнение или покрытие, которое удаляется вместе с пленкой.

Поверхность древесины, не имеющую защитного покрытия, можно очистить и обеспылить кусочками силиконового каучука, который хорошо вбирает в себя нестойкие загрязнения.

5.4.2. СРЕДСТВА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ БИОРАЗРУШИТЕЛЕЙ

Деревянная скульптура, особенно поступающая на реставрацию после экспонирования на открытом воздухе, бывает поражена комплексом биоразрушителей. Музейные экспонаты поражаются жуками-точильщиками и плесневыми грибами. Для борьбы с биоразрушителями изделия из дерева подвергают фумигационной обработке в герметичных камерах. В качестве фумигантов применяют метилбромид, этиленоксид, а также

их смеси; для снижения пожароопасности в эти смеси добавляют углекислый газ.

Традиционно для дезинфекции и укрепления древесины, пораженной жуками и плесенью, применяли природные смолы – канифоль, даммару, шеллак, мастикс, сандарак. Растворами этих смол в органических растворителях (скипидаре, спиртах, толуоле, уайт-спирите и их смесях) пропитывали древесину. Эти составы достаточно эффективны, но создают некоторые трудности при дальнейшей работе – склеивании, окрашивании, отделке.

В настоящее время применяют синтетические антисептики – хлор-, фтор- и борсодержащие препараты, четвертичные аммониевые соли. Для борьбы с биоразрушителями в музейных экспонатах из древесины могут быть использованы выпускаемые промышленностью препараты Пентабос (смесь пентахлорфенолята натрия, борной кислоты и кальцинированной соды), Древотокс, Антишишелин, Аэроантимоль, Супромит, Супрозоль, Ксиламон. Эффективными антисептиками являются 3–5%-е спиртовые растворы тимола, 1–2%-е спиртовые растворы катамина АБ, растворы *п*-дихлорбензола.

Летные отверстия в дереве после антисептирования заделывают шпатлевкой, состоящей из 2 ч. (масс.) пчелиного воска и 1 ч. (масс.) канифоли с добавлением небольшого количества гипса и пигмента. Шпатлевку вводят в отверстие или в расплавленном виде (горячим шпателем), или в виде пасты, приготовленной на скипидаре.

5.4.3. СОСТАВЫ ДЛЯ УКРЕПЛЕНИЯ ЧАСТИЧНО РАЗРУШЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Укреплению подлежат деревянные музейные экспонаты, подвергшиеся воздействию биоразрушителей, а также мебель, претерпевающая физический износ материала в процессе эксплуатации. Укрепление частично разрушенной древесины достигается при глубинной пропитке ее растворами полимеров или мономеров с последующим их отверждением.

Метилметакрилат, метилакрилат, стирол под давлением или при вакуумировании вводят в древесину на всю глубину экспоната и полимеризуют нагреванием или под действием γ-излучения.

Из полимеров для пропитки применяют ПБМА, ПВА, сополимеры стирола с акрилатами. Растворы этих полимеров имеют различную проникающую способность, укрепляющий эффект достигается при введении 25–30% полимера к массе древесины.

Кремнийорганические олигомеры часто используют в сочетании с другими полимерами. Так, хорошие результаты дает тройная смесь: метилфенилсилоксановый олигомер (К-9, К-47, К-42), акриловый полимер (БМК-5, ПБМА-НВ) или ПВБ и 15–25% по отношению к кремнийорганической смоле полиметилсилазана МСН-7, который является структурирующим агентом. Введение 15–20% такой смеси в частично разрушенную древесину позволяет повысить ее прочность до 80% от прочности свежей древесины.

Не рекомендуется применять для укрепления частично разрушенной сухой древесины водных и спиртовых растворов фенолоформальдегидных смол, так как в ходе пропитки происходит набухание древесины, смолы при полимеризации дают значительную усадку, что вызывает коробление и поперечные разрывы древесины.

5.4.4. СОСТАВЫ ДЛЯ СКЛЕИВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ

При реставрации деревянной мебели, скульптуры, предметов прикладного искусства в первую очередь применяют природные клеи: костный, мездровый, рыбий, казеиновый. Для склеивания твердых и ценных пород древесины рекомендуется применять мездровый клей, в который добавлено 20–40% костного, а для склеивания мягких пород – костный, к которому добавлено 20–40% мездрового. Для предохранения рабочего раствора клея от грибов и бактерий в него вводят антисептики – пентахлорфенолят натрия (2–3%), катамин АБ (1–2%), нипагин (1–2%).

В реставрации уникальной мебели, маркетри, инкрустации, мозаики Буля, золочения, росписи по дереву применяют рыбий (осетровый) клей. Выпускаемый в виде полупрозрачных эластичных пластинок клей заливают холодной водой для набухания. Через 6–10 ч набухшую массу разминают, разогревают на водяной бане при температуре до 80 °С, вводят в нее антисептик (обычно катамин АБ) и фильтруют через марлю.

Раствор выливают на стекло, покрытое целлофаном и высушивают. После сушки получают тонкие листы полупрозрачного желатина, которые можно хранить длительное время. Клей (10–20%-й) из этого полуфабриката готовят растворением желатина в горячей воде на водяной бане. Рыбий клей применяют при температуре 20 °С, в отличие от костного и мездрового, которые используют горячими (50–60 °С).

Казеиновый клей выпускается в виде порошка, в состав которого входят казеин, гашеная известь, фторид натрия, медный купорос. Рабочий раствор клея приготовляют путем затворения водой (1 : 1, 1 : 2). Жизнеспособность рабочего раствора клея 3–4 ч. По сравнению с животными клеями казеиновый клей дает более прочное склеивание. К недостаткам казеинового клея следует отнести большую объемную усадку и хрупкость. Кроме того, он может изменять цвет древесины, содержащей танниды (дуб, бук, орех, красное дерево и др.).

В мебельном производстве и реставрации мебели и деревянных экспонатов широко применяют поливинилацетатную дисперсию, которая выпускается готовой к употреблению, нетоксична, отличается хорошей эластичностью и стабильностью клеевого шва. Клеевой шов с особенно высокой эластичностью дает сополимерная дисперсия – сополимер винилацетата с дибутилмалеинатом. Как и животные клеи, поливинилацетатные клеи неводостойки. Клеевые швы растворяются в кетонах и эфирах (ацетоне, этил- и бутилацетате и др.), перхлорэтилене и других органических растворителях.

Для реставрации мозаики, наборного дерева применяют дисперсии СВЭД и ВА-2ЭГА, которые имеют лучшую проникающую способность, чем ПВАД, и примерно такую же адгезию.

Синтетические клеи на основе эпоксидных смол обладают хорошей адгезией к древесине. Использование этих клеев ограничено невозможностью их удаления (необратимые материалы), но они находят применение в реставрации сложных по материалам инкрустаций и мозаик.

Некоторое значение для реставрации имеют клеи на основе мочевино-, меламино- и резорциноформальдегидных смол.

5.4.5. ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ МУЗЕЙНЫХ ЭКСПОНАТОВ ИЗ ДЕРЕВА

Для прозрачной отделки мебели, изготовленной из ценных пород древесины (красного дерева, ореха, палисандра, розового дерева, карельской березы и др.) применяют шеллачный лак, для дуба, ясеня – восковую мастику. При обработке светлых поверхностей используют отбеленные шеллак и воск.

Шеллак хорошо растворяется в спиртах, а также в растворах щелочей и солей борной кислоты, может быть совмещен с нитратом целлюлозы. В зависимости от концентрации шеллака в спиртовом растворе различают лаки (20–30%) и политуры (8–15%).

Восковые мастики готовят из пчелиного воска, который расплавляют на водяной бане и смешивают со скипидаром в соотношении 1 : 2 или 1 : 3. Для придания восковым покрытиям твердости в них добавляют 15–20% канифоли.

Синтетические защитные покрытия в реставрации музейных экспонатов из дерева не нашли применения, так как они отличаются по оптическим свойствам от покрытий на основе шеллака и пчелиного воска. Интерес представляют покрытия на основе высокомолекулярных полиэтиленовых восков и очищенных парафинов. Спирторастворимые кремнийорганические смолы (К-9, К-42) позволяют модифицировать поверхность без придания ей лаковой поверхности. 5–10%-е растворы этих смол в этиловом спирте легко поглощаются древесиной, создавая на поверхности влагозащитный барьер и заметно снижая ее загрязняемость. При этом не искажаются оптические характеристики поверхности.

5.4.6. СОСТАВЫ ДЛЯ КРАШЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ

Для подгонки цвета вновь изготовленных деталей, отдельных участков древесины применяют анилиновые красители (светопрочные водо- и спирторастворимые), протравы, а также отвары чая, трав, кофе и т.д.

Протравы – сульфаты меди и железа (купоросы), дихромат и перманганат калия и другие соли – применяют для имитации таких редких пород древесины, как черное дерево, серый клен и др. Например, для имитации черного дерева древесину бука, груши или граба обрабатывают водными растворами солей железа (сульфата, ацетата и др.); для имитации серого клена древесину березы обрабатывают сначала 5%-м

Таблица 17. Составы для протравного крашения древесины

Вещество	Концентрация раствора, %	Получаемый цвет древесины	
		при большом содержании дубильных веществ (дуб, бук, граб, каштан)	при малом содержании дубильных веществ (липа, береза, клен)
Сульфат железа	2,0	Черный	Серый
Сульфат марганца	2,5	Темно-коричневый	Коричневый
Сульфат железа с дихроматом калия	0,8+0,8	Оливково-коричневый	Оливковый
Сульфат меди	1,0	Коричневый	Светло-коричневый
Хлорид кальция	1,0	Красно-коричневый	Кофейный
Сульфат цинка	2,5	Красно-коричневый	Темно-красный
Дихромат калия	1,5	Коричневый	Желтый
Сульфат магния	2,0	Коричневый	Фиолетовый
Ацетат кобальта с сульфамином	1,0+0,5	Оранжевый	Желтый
Сульфат железа с сульфамином	1,0+0,5	Ярко-зеленый	Зеленый

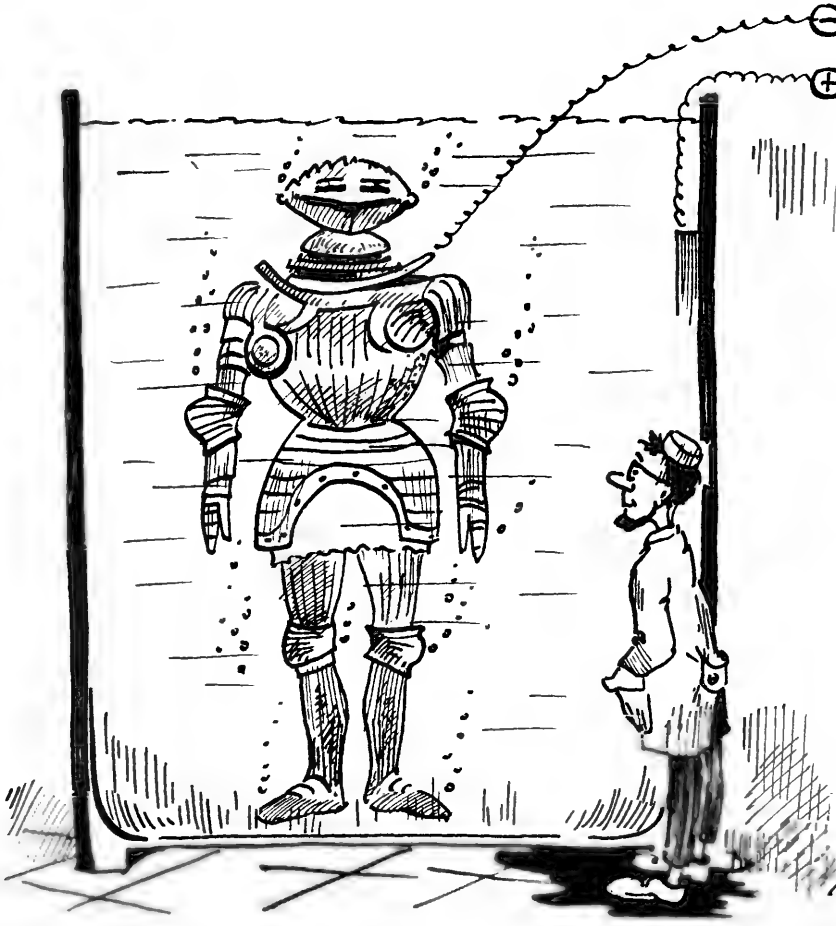
раствором пирогалловой кислоты (гидрохинона, таннина), затем 4%-м раствором сульфата железа. Желтые, розовые и коричневые тона можно получить, обрабатывая древесину березы, клена, ольхи 5–10%-м раствором фосфата мочевины с последующей термообработкой при 140–160°С.

В табл. 17 приведены составы для протравного крашения древесины.

Для отбеливания поверхности применяют 30%-й раствор пероксида водорода в смеси с 20%-м раствором аммиака (10 : 1) или последовательно обрабатывают поверхность древесины раствором аммиака, а затем пероксидом водорода. Можно отбелить поверхность древесины, обрабатывая ее последовательно 10%-м раствором щавелевой кислоты и 20%-м раствором гидросульфита натрия. Отбеленную поверхность промывают водой и высушивают.

Глава 6

ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОХРАНЕНИЯ И РЕСТАВРАЦИИ МЕТАЛЛОВ



6.1. МЕДЬ, БРОНЗА И ДРУГИЕ МЕДНЫЕ СПЛАВЫ

Медь – металл характерного красного цвета, плотность 8,93 г/см^3, температура плавления 1083 °С. Медь в чистом виде мягка и тягуча. В природе встречается иногда в самородном виде, чаще в виде различных руд. Медь является основой многих сплавов, используется для легирования золота и серебра.

Сплавы меди с оловом (алюминием, кремнием и некоторыми другими металлами) называются бронзами. Их температура плавления значительно ниже, чем у меди. Оловянистые бронзы часто имеют сложный химический состав, особенно в археологических предметах. Бронза – один из важнейших материалов, открытых человеком в древнейшие времена.

В зависимости от содержания олова (ниже указано в %) меняется цвет бронзы:

Розовый	1,5	Голубовато-серый	30
Оранжевый	5–10	Белый	35
Желтый	15	Светло-серый	50
Золотистый	25	Стальной	65

На цвет бронзы в значительной мере влияют присутствующие в ней примеси (цинк, свинец, фосфор и др.).

Сплавы меди с цинком (4–40%), иногда с добавками свинца, олова, железа, никеля и других металлов, называются латунями и томпаком. Цвет латуни меняется в зависимости от содержания в ней цинка, %:

Красный	5	Ярко-желтый	35
Красно-желтый	10	Серебристо-белый	65
Светло-желтый	25		

Твердость, прочность и химическая стойкость латуней ниже, чем у меди и бронзы.

В производстве дорогих бытовых предметов, ювелирных изделий, иногда как имитацию серебра применяют сплавы меди с никелем – нейзильбер (альпан, аргентан) и мельхиор. Нейзильбер – сплав, содержащий 65% меди, 15% никеля и 20% цинка. Имеет цвет, близкий к цвету серебра, весьма коррозионностоек. Мельхиор – сплав, содержащий 80% меди и 20% никеля. Характеризуется высокой текучестью и легко обрабатывается в холодном состоянии (ковка, штамповка).

Медь может быть расплющена в тончайшие листки (поталь), которые иногда применяют для имитации позолоты или для художественной отделки как самостоятельно, так и в сочетании с позолотой и серебрением. Медные сплавы часто применяют для имитации золота (табл. 18).

Таблица 18. Состав сплавов, имитирующих золото

Характеристика сплава	Массовая доля компонентов, %				
	медь	цинк	алюминий	никель	олово
Обладает красивым золотым цветом	90,0	10,0	–	–	–
Используется взамен	77,0	23,0	–	–	–
накладного золота	66,7	33,3	–	–	–
Применяется как заменитель	84,5	15.0	0,5	–	–
позолоченной проволоки	88,0	10.0	–	2,0	–
Имеет характерный цвет золота	66,0	25,0	–	–	15,0
	75,0	–	25,0	–	–
Сплав для литья изделий „под золото"	88,0	–	10,0	2,0	–

Таблица 19. Состав сплавов, имитирующих серебро

Характеристика сплава	Массовая доля компонентов, %						
	медь	никель	цинк	алюминий	олово	свинец	железо
Обладает красивым белым цветом	57	20	20	3	–	–	–
Имитация серебра	59	11	24,5	0,15	5,0	0,35	
	66	18	16	–	–	–	–
Литьевой сплав	55	16	29	–	–	–	–
„под серебро"	58	20	19	–	–	–	3
	60	15	23	–	–	–	2
Сплав для чеканки	49	12	39	–	–	–	–
	46	20	34	–	–	–	–
„Серебряная" фольга	–	–	10	–	90	–	–
Сусальное „серебро"	–	–	8,3	–	91	0,4	0,3

Медные сплавы, имитирующие серебро (табл. 19), имеют в качестве основных добавок никель и олово. (В табл. 18 приведены также два сплава „под серебро", не содержащие меди.)

6.1.1. ХИМИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА ДЛЯ ОЧИСТКИ МЕДИ И МЕДНЫХ СПЛАВОВ ОТ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ

Для химической очистки изделий из меди и медных сплавов можно использовать 30%-й раствор муравьиной кислоты. В процессе обработки необходимо следить, чтобы с поверхности предмета удалялись только солевые и оксидные загрязнения и новообразования, но не происходило бы растравливания металла и вторичного отложения меди. Преимуществом муравьиной кислоты перед другими реагентами является ее летучесть, благодаря которой обеспечивается безопасность реставрируемого предмета.

Хорошо очищают поверхность меди и медных сплавов 5–10%-е растворы лимонной и уксусной кислот, но после обработки в этих растворах изделия необходимо тщательно промывать.

Медные и бронзовые предметы можно очистить от оксидно-солевых загрязнений, неравномерной и „дикой" патины в 10–15%-х растворах аммиака и карбоната аммония.

Высокой очищающей способностью по отношению к оксидно-солевым и карбонатно-кальциевым загрязнениям обладают растворы динатриевой соли эитилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б). Обычно пользуются насыщенным (10%-м) раствором трилона Б. Растворение загрязнений происходит медленно; процесс необходимо строго контролировать для предотвращения растравливания отдельных участков металла.

Специфическим мягким растворителем продуктов коррозии меди и бронзы является 10–15%-й раствор гексаметафосфата натрия, с помощью которого удаляются также известковые новообразования, земля, глина. Размягченные наслоения постепенно удаляют с поверхности предметов механическими способами (щетинной кистью, водой). Значительно ускоряется обработка при использовании горячего 20%-го раствора гексаметафосфата натрия (40–50 °С).

Для очистки бронзы с позолотой применяют нейтральные и щелочные растворы тартрата (виннокислого) калия-натрия (сегнетова соль). Сегнетова соль не реагирует с оксидами меди(I) и (II), а удаляет только ее соли и их гидраты.

Все более широкое применение приобретают пастообразные пленкообразующие очищающие составы на основе ПВС и ПВАД, содержащие глицерин или другие многоатомные спирты в качестве антиадгезивов, а также этилендиамин или полиэлектролиты, содержащие карбоксильные группы (метакриловую кислоту, гидролизованный сополимер стирола с малеиновым ангидридом – стиромаль), в качестве очищающего средства. Добавлением раствора аммиака pH раствора поддерживается в пределах 4,5–5,5.

6.1.2. СРЕДСТВА ДЛЯ ОБЕЗЖИРИВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Бронзовая скульптура на открытом воздухе часто бывает защищена по патине различными восковыми составами, предметы народного искусства, археологические находки нередко имеют на поверхности жировые и смолистые вещества. Удаление этих загрязнений проводят с помощью органических растворителей или специальных водных обезжиривающих составов. Органические растворители применяют в тех случаях, когда другие способы очистки не дают удовлетворительного результата, например, при удалении воско-жировых загрязнений из глубоких углублений. Относительная растворяющая способность различных растворителей по отношению к маслам и жирам понижается в следующем ряду:

Хладон 113	4,45	Бензин	1,30
Трихлорэтан	3,10	Уайт-спирит	0,90
Ксилол	2,20	Керосин	0,65
Тетрахлорэтилен	1,70		

Таблица 20. Составы для химического обезжиривания меди и медных сплавов

Компоненты	Содержание компонентов, г/л							
Едкий натр	15	1,5	–	–	–	–	–	–
Карбонат натрия	15	1,5	15	25	22,4	–	100	50
Ортофосфат натрия (кристаллогидрат)	–	–	10	40	16,6	50	15	–
Триполифосфат натрия (кристаллогидрат)	–	–	5	–	50	10	–	–
Пирофосфат натрия	15	0,75	–	–	–	–	–	–
Метасиликат натрия	22,5	3	–	5	–	10	–	–
Эмульгатор ОП-7 (ОП-10)	–	–	–	–	6,0	–	–	4
Синтанол ДС-10	3,75	0,15	10	–	–	10	–	–
Сульфанол	–	–	–	–	3,0	–	–	–
Алкамон ОС-2	–	–	–	–	2,0	–	–	–

Для удаления остатков жировых загрязнений, а также снятия загрязнений не растворимых в использованных органических растворителях, применяют щелочные растворы, нагретые до 50–60 °С. Процесс очистки при механической обработке поверхности щетками длится от 2–5 до 15–30 мин в зависимости от вида загрязнений и развития поверхности.

Активным компонентом водных моющих составов является кальцинированная сода (карбонат натрия), которая обеспечивает щелочность среды и оказывает омыляющее действие на растительные и животные жиры.

Фосфаты улучшают моющую способность растворов, способствуют растворению карбонатов и оксидов меди. Чаще всего используют ортофосфат натрия $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$. Введение в раствор метафосфата $NaPO_3$ и полифосфатов $Na_{n+2}P_nO_{3n+1}$ натрия заметно повышает моющую активность раствора; обычно используют триполифосфат натрия $Na_3P_3O_{10}$.

В моющие составы часто добавляют метасиликат натрия, который является хорошим диспергатором, а также смачиватели и ПАВ (алкилсульфонат, сульфонолы НП-3, НП-1, ДС-РАС; синтанол ДС-10. синтамид 5, препараты ОП, контакт Петрова). Содержание ПАВ в обезжиривающих растворах обычно составляет 3–8 г/л, но в некоторых случаях может быть понижено. В табл. 20 приведены рецептуры обезжиривающих растворов.

6.1.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ОЧИСТКИ МЕДИ И МЕДНЫХ СПЛАВОВ

Электрохимические и электролитические способы очистки проверхности предметов из меди и медных сплавов применяются при необходимости удаления локальных оксидно-солевых и других загрязнений. С этой целью на очищаемый участок наносят пасту из порошкообразного цинка, алюминия или магния в 10–15 %-м растворе едкого натра или едкого кали. Выделяющийся в ходе реакции водород способствует восстановлению солей и оксидов меди до металла и удалению загрязнений.

Таблица 21. Составы для электрохимической очистки меди и медных сплавов

Компоненты	Содержание компонентов, г/л							
Ортофосфорная кислота	1 000	800	1 000	1 000	1 000	1 000	900	900
Хромовый ангидрид	150	–	–	–	–	–	–	–
Бутиловый спирт	–	100	–	–	–	–	–	–
Моноэтаноламин	–	–	50	–	–	–	–	–
Диэтаноламин	–	–	–	50	–	–	–	–
Триэтаноламин	–	–	–	–	50	–	–	–
Серная кислота	–	–	–	–	100	–	–	–
Молочная кислота	–	–	–	–	–	10	–	–
Сульфаниламид	–	–	–	–	–	–	5	–
Тиомочевина	–	–	–	–	–	–	–	5

Электрохимическая очистка меди, бронзы, латуни, нейзильбера может быть осуществлена в растворах ортофосфорной кислоты с добавками хромового ангидрида и некоторых органических соединений (табл. 21). Процесс проводят при комнатной температуре (18–25 °С) и плотности тока 15–20 А/дм^2. Возможна локальная обработка участка стержневым электродом, заключенным в стеклянную трубку, через которую медленно подается электролит.

Удовлетворительных результатов можно достичь при электрохимической очистке поверхности медных, латунных и бронзовых изделий в одном из следующих растворов, г/л:

Хромовый ангидрид	700–750	Хлорид аммония	180–200
Сульфат аммония	10–15	Хлорид натрия	130–150

Процесс ведут при комнатной температуре (18–25 °С) и плотности тока 3–5 А/дм^2.

6.1.4. ПРИПОИ И ФЛЮСЫ ДЛЯ МЕДИ И МЕДНЫХ СПЛАВОВ

Фрагменты изделий из меди и медных сплавов соединяют склеиванием, постепенным накладыванием на заранее подготовленную основу (гипсовую, восковую и др.) с совмещением краев фрагментов, пайкой – посредством введения в шов между соединяемыми деталями *припоя* – расплавленного металла или сплава, имеющего более низкую температуру плавления, чем металл соединяемых фрагментов. Если на реставрируемом изделии имеются эмаль, каменные, костяные, перламутровые или иные декоративные элементы, нагрев изделий (с учетом высокой теплопроводности меди и ее сплавов) должен быть минимальным.

В зависимости от состояния реставрируемого объекта применяют легкоплавкие или тугоплавкие припои.

К легкоплавким относятся припои, температура плавления которых не превышает 450 °С: олово-свинцовые, свинцово-серебряные, олово-кадмиевые, олово-цинковые, висмутовые и индиевые (табл. 22). Предел прочности легкоплавких припоев от 2,8 до 200 МПа.

Таблица 22. Состав и свойства легкоплавких припоев

Марка припоя	Содержание компонентов, %									Температура начала плавления, °С	Температура полного расплавления, °С	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %
	Sn	Pb	Sb	Cd	Ag	Zn	Bi	In	Ga				
Олово-свинцовые припои													
ПОС 90	80–90	Остальное	⩽0,15	–	–	–	–	–	–	183	222	43	25,0
ПОС 61	59–61	”	⩽0,8	–	–	–	–	–	–	183	185	47	34,0
ПОС 50	49–50	”	⩽0,8	–	–	–	–	–	–	183	209	36	32,0
ПОС 40	39–40	”	1,5–2	–	–	–	–	–	–	183	235	32	63,0
ПОС 30	29–30	”	1,5–2	–	–	–	–	–	–	183	256	33	58,0
ПОС 18	17–18	”	2–2,5	–	–	–	–	–	–	183	277	28	67,0
ПОС 4–6	3–4	”	5–6	–	–	–	–	–	–	245	265	59	23,7
Свинцово-серебряные припои													
	–	96–98	–	–	2,7–3,3	–	–	–	–	300	305	35	–
	5–6	91–93	–	–	2,2–2,8	–	–	–	–	295	305	36	–
	29–31	63,5–66,5	–	4,5–5,5	1,7–2,3	–	–	–	–	225	235	–	–
	14–16	82–85	–	–	0,7–2,3	–	–	–	–	265	276	–	–

Продолжение

Марка припоя	Содержание компонентов, %									Температура начала плавления, °С	Температура полного расплавления, °С	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %
	Sn	Pb	Sb	Cd	Ag	Zn	Bi	In	Ga				
Олово-кадмиевые припои													
	78–80	–	–	19–21	0,9–1,1	–	–	–	–	170	175	55	35–40
	37,5–39,5	–	–	56,7–58,7	–	1,8–2,8	–	–	–	150	165	65	40–47
Висмутовые припои													
	32,4–34,4	32,3–34,3	–		–	–	33,3–33,4	–	–	120	130	60	–
Сплав Вуда	12–13	24–25	–	12–13	–	–	49–51	–	–	66	70	61	–
Сплав Розе	24,5–25,5	24,5–25,5	–	–	–	–	49–51	–	–	90	92	70	–
Индиевые припои													
	–	15	–	–	5	–	–	80	–	–	156,4	–	–
	50	–	–	–	–	–	–	50	–	117	120	–	–
	75	–	–	–	–	–	–	25	–	–	231	–	–
	–	–	–	–	–	–	–	24	76	16	–	–	–
10,6	22,1	–	8,2	–	–	41,0	18,1	–	47	–	–	–	–

Олово-свинцовые припои (ПОС) наиболее широко используются в реставрационной практике. Они пластичны, обладают хорошей смачиваемостью, коррозионной стойкостью и высокой технологичностью.

Свинцово-серебряные припои имеют более высокую температуру плавления, чем припои на основе олова. Добавка к свинцу 2–3% серебра, снижая температуру плавления припоя, увеличивает его прочность и смачивающую способность.

Олово-кадмиевые припои по сравнению с олово-свинцовыми обладают более высокой прочностью и пластичностью. Добавка кадмия к олову снижает температуру плавления припоя.

Висмутовые припои имеют низкие температуры плавления, но плохо смачивают поверхность большинства металлов, хрупки и имеют низкую прочность паяных соединений. Особенностью припоев (так же, как и сплавов) является увеличение объема при кристаллизации, что может оказаться полезным при пайке изделий из меди и бронзы сложной конфигурации.

Индиевые припои наряду с низкой температурой плавления обладают хорошей смачивающей способностью по отношению к металлам, керамике, стеклу. Припои на основе индия обладают высокой коррозионной стойкостью. Некоторые низкоплавкие сплавы индия могут быть использованы при реставрации серебряного слоя зеркал, участков потертости и разрушений посеребренных изделий из бронзы.

В группе тугоплавких припоев для реставрации медных и бронзовых изделий, в основном скульптуры, наибольшее значение имеют сплавы на основе меди и серебра (табл. 23).

Медно-фосфористые припои обладают хорошей смачивающей способностью, высокой текучестью, небольшой пластичностью. Благодаря присутствию фосфора они характеризуются способностью к самофлюсированию при пайке меди и некоторых ее сплавов.

Серебряные припои имеют сравнительно низкие температуры плавления, хорошую текучесть и пластичность, применяются особенно в тех случаях, когда необходимо получить высокопрочное соединение фрагментов или запаять трещину. В состав серебряных припоев кроме серебра входят медь, цинк, кадмий, олово, фосфор, марганец, никель.

Смачивание поверхности паяемых металлов припоем зависит от соотношения поверхностных натяжений твердого металла и расплава на границе с газовой фазой. Смачивание каждой конкретной пары металлов существенно улучшается, если в качестве третьей фазы, участвующей в процессе смачивания, выступает не воздух, а расплавы специально подобранных реагентов – флюсы. Применяемый при пайке *флюс* – это активное химическое вещество, предназначенное для очистки паяемого металла от поверхностных оксидов и загрязнений, снижения поверхностного натяжения и улучшения растекания припоя. К флюсам для реставрационных работ предъявляются следующие требования:

1) флюс не должен химически взаимодействовать с припоем: при расплавлении флюса и припоя должны образовываться два жидких несмешивающихся слоя;

Таблица 23. Состав и свойства тугоплавких припоев

Содержание компонентов, %								Температура начала плавления, °С	Температура полного расплавления, °С	Предел прочности при растяжении, МПа
Ag	Cu	Zn	Cd	Sn	P	Mn	Ni			
Медно-фосфористые припои										
–	93	–	–	–	7	–	–	714	860	–
	91	–	–	–	9	–	–	707	775	–
	89	2	–	3	6	–	–	–	700	–
Серебряные припои										
72	28	–	–	–	–	–	–	707	779	–
50	50	–	–	–	–	–	–	779	850	–
70	26	4	–	–	–	–	–	730	775	300–350
65	20	15	–	–	–	–	–	740	–	300–350
45	30	25	–	–	–	–	–	600	725	370–500
25	10	35	–	–	–	–	–	745	775	280
10	53	37	–	–	–	–	–	815	850	–
71	28	–	–	–	1	–	–	750	795	–
25	70	–	–	–	5	–	–	650	710	–
15	80,2	–	–	–	4,8	–	–	635	810	–
68	27	–	–	5	–	–	–	730	755	–
62	28	–	–	10	–	–	–	600	700	–
50	16	16	18	–	–	–	–	635	650	–
44	27	16	8			3	2	650	800	–
40	16,7	17	26	–		–	0,3	595	605	380–440

2) флюс должен иметь температуру плавления ниже, чем у припоя: жидкий флюс должен до расплавления припоя очистить поверхность соединяемых фрагментов от примесей и неметаллических (оксидных) пленок и защитить паяемый участок от воздействия окружающей среды;

3) флюс должен быть химически инертным или минимально активным по отношению к паяемым металлам и сплавам, коррозионная активность остатков флюса после пайки по отношению к паяному шву и основному металлу также должна быть минимальной;

4) в жидком состоянии флюс должен хорошо растекаться по припою, затекать между соединяемыми деталями и смачивать их;

5) в расплавленном состоянии флюс должен способствовать растеканию припоя по поверхности и соединению его с основным металлом;

6) шлаки, образующиеся при взаимодействии флюса с оксидными пленками в процессе пайки, должны легко удаляться с поверхности металла.

По степени эффективности флюсы можно разделить на три основные группы.

1. *Некоррозионноактивные (защитные) флюсы.* Из-за слабой активности они практически не растворяют оксидные пленки большинства металлов и могут применяться главным образом при пайке меди и ее сплавов, а также стальных изделий, плакированных или покрытых серебром,

медью или оловом. К таким флюсам относятся канифоль и ее растворы в этиловом спирте и других органических растворителях, древесные смолы (бальзамы), воск, стеарин, вазелин. Защитные флюсы этой группы пригодны при пайке только легкоплавкими припоями.

Флюсы на основе канифоли работают при температуре до 300 °С и после пайки не требуют удаления (табл. 24). Для приготовления флюса канифоль растворяют в спирте, все остальные компоненты добавляют после полного растворения канифоли последовательно. Наличие незначительного осадка не является препятствием для использования флюса. При необходимости осадок может быть удален фильтрованием или декантацией.

2. *Слабокоррозионноактивные флюсы.* Эти флюсы, более активные, чем флюсы первой группы, состоят из животных жиров, минеральных масел, органических кислот (молочной, лимонной, олеиновой, стеариновой, щавелевой и др.), их растворов в воде или низших спиртах (этиловом, изопропиловом), производных органических кислот и оснований. Для ослабления коррозионного действия к ним добавляют канифоль или другие компоненты, не вызывающие коррозию. Слабокоррозионноактивные флюсы легко испаряются, сгорают или разлагаются при нагревании. Их применяют при пайке легкоплавкими припоями.

3. *Коррозионноактивные флюсы.* Они состоят из неорганических кислот, хлоридов и фторидов некоторых металлов. Их применяют в виде водных растворов, в твердом и пастообразном состоянии. Флюсы этой группы способны разрушать стойкие оксидные пленки цветных и черных металлов при использовании любых припоев.

Большое распространение в качестве флюсов для низкотемпературной пайки металлов получили водные растворы хлорида цинка и составы на его основе (см. табл. 24). Они обладают высокой химической активностью и применяются в тех случаях, когда можно полностью удалить остатки флюса после пайки, так как они снижают коррозионную стойкость шва. При приготовлении флюса вначале хлорид цинка и хлорид аммония растворяют в дистиллированной воде с последующим фильтрованием. В нагретый до 90–100 °С вазелин вливают насыщенный водный раствор хлорида цинка и непрерывно перемешивают до полного остывания флюса.

Для паяния тугоплавкими припоями используют флюсы, изготовленные на основе бората натрия (буры) и борной кислоты, хлоридов и фторидов (см. табл. 24). Наиболее распространены флюсы на основе буры. Температура плавления буры 743 °С, однако ее активное действие начинается с 800 °С. Так как бура содержит значительное количество кристаллизационной воды, ее предварительно прокаливают при 400–450 °С. Менее активным флюсом является борная кислота, ее обычно применяют в смеси с бурой и некоторыми другими солями. Флюсы на основе буры готовят постепенным нагреванием до обезвоживания буры, которую затем растирают в ступке и при дальнейшем растирании вводят все остальные компоненты. Эти смеси гигроскопичны, поэтому их следует хранить в закрытой стеклянной посуде.

Таблица 24. Состав и свойства флюсов

Компоненты	Массовая доля, %	Температура пайки, °С
Флюсы на основе канифоли		
Канифоль	100	150–300
Канифоль Этиловый спирт	30 70	150–300
Канифоль Этиловый спирт Хлорид диэтиламина Триэтаноламин	24 70 4 2	230–330
Канифоль Этиловый спирт Хлорид цинка Хлорид аммония	28 68 3 1	280–300
Канифоль Этиловый спирт Салициловая кислота Триэтаноламин	30 65,8 2,8 1,4	150–300
Канифоль Этиловый спирт *м*-Фенилендиамин Триэтаноламин	24 70 4 2	180–300
Флюс на основе глицерина		
Глицерин Этиловый спирт Хлорид аммония Хлорид анилина Триэтаноламин	45 30 18 5 2	150–260
Флюсы на основе хлорида цинка		
Хлорид цинка Вода	25 75	250–350
Хлорид цинка Хлорид аммония Вода	18 6 76	180–320
Хлорид цинка Вазелин	15 85	260–300
Хлорид цинка Вазелин NH_4Cl Вода	18–20 75–65 3–5 2–10	260–300
Хлорид цинка Вазелин Канифоль	4 80 16	180–260

Продолжение

Компоненты	Массовая доля, %	Температура пайки, °С
Хлорид цинка	15	180–260
Канифоль	20	
Стеарин	20	
Вазелин	35	
Хлорид анилина	3	
Вода	7	
Хлорид цинка	10	160–280
Индустриальное масло	48	
Канифоль	15	
Глицерин	15	
Воск	12	
Хлорид цинка	7	180–300
Канифоль	34	
Касторовое масло	26	
Стеарин	14	
Хлорид аммония	8	
Вода	11	
Флюсы на основе буры и борной кислоты		
Бура обезвоженная	100	850–1150
Бура обезвоженная	50	850–1150
Борная кислота	50	
Борная кислота	70	850–1150
Бура обезвоженная	21	
Фторид кальция	9	
Борная кислота	40	850–1150
Фторид калия	45	
Фторборат калия	15	
Борная кислота	45	625–850
Карбонат калия	37,5	
Фторборат калия	17,5	
Борная кислота	36	720–850
Карбонат калия	28	
Хлорид натрия	18	
Кремнефторид натрия	18	
Флюсы на основе фторидов*		
Фторид калия	42	600–850
Фторборат калия	23	
Борный ангидрид	35	
Фторид калия	35	500–850
Фторборат калия	42	
Борный ангидрид	23	

* Первый состав называется флюс 209, второй – флюс 284.

Высокими очищающими свойствами обладают флюсы на основе буры и борной кислоты с введенной в плав лигатурой (48% алюминия, 48% меди, 4% магния). При высоких температурах пайки содержащиеся в лигатуре алюминий и магний восстанавливают оксиды на поверхности основного металла и припоя и образуют с бурой стекловидные легкоудаляемые и некоррозионноактивные шлаки. Остатки флюсов удаляют горячим 10%-м водным раствором едкого кали или едкого натра с последующей промывкой водой.

На основе фторидов созданы флюсы, позволяющие удалять при пайке с поверхности металла и припоя устойчивые оксидные пленки (см. табл. 24). Эти флюсы не образуют при пайке стекловидных шлаков, их остатки удаляют горячей проточной водой или горячим 10%-м раствором лимонной кислоты.

Флюсы на основе хлоридов состоят из смеси хлоридов и фторидов калия, натрия, лития, цинка. Эти флюсы при высокой активности при пайке имеют большую коррозионную активность, что не позволяет рекомендовать их для реставрации музейных экспонатов и особенно скульптуры, находящейся на открытом воздухе.

Для пайки швов сложной конфигурации применяют паяльные пасты — консистентные составы из флюса и порошка припоя. В качестве связующих веществ для приготовления паяльных паст применяют канифоль (раствор в этиловом спирте), сахара, акриловые смолы, нитрат целлюлозы, в качестве припоя — порошкообразные низкотемпературные олово-свинцовые припои. Ниже приведена рецептура паяльной пасты из припоя без связующего, ч. (масс.):

Олово-свинцовый припой (порошок)	575-800
Хлорид цинка	26–28
Хлорид аммония	15–30
Этиловый спирт	10–20
Глицерин	65–95

Пасту хранят в герметично закрытом сосуде. Перед применением перемешивают, так как она отстаивается.

Ниже указан состав флюсов, применяемых для приготовления паяльных паст, %:

	I	II	III	IV
Хлорид цинка	4	3,5	3,5	4,0
Хлорид метиламина	5	–	–	10 0
Хлорид аммония	–	1,0	1,0	1,0
Этиленгликоль или глицерин	5	10,0	10,0	10,0
Эмульгатор ОП-7, ОП-10 или синтанол ДС-10	5	4,5	4,5	4 0
Маннит	–	1,0	1,0	
Пентаэритрит	–	–	–	7,5
Вода	81	80,0	80,0	63,5

75–80 ч. (масс.) порошкообразного олово-свинцового припоя смешивают с 20–25 ч. (масс.) одного из флюсов. Связующим может слу

жить 5%-й раствор акриловой смолы в смеси растворителей: 10% бутилацетата, 10% ксилола и 80% ацетона. Раствор смолы хорошо смешивается с порошком припоя и флюса и паста удерживается на паяемом изделии в любом пространственном положении.

Разработаны паяльные пасты, в состав которых не входят флюсы. Так, паяльную пасту на основе 8%-го раствора ПВБ в этиловом спирте готовят в соотношении: 20% раствора ПВБ и 80% припоя.

Паяльные пасты на основе 6–10%-х водных растворов ПВС смешивают с порошкообразным припоем в равных соотношениях.

В состав высоковязких (пастообразных) паяльных паст могут входить эффективные очищающие средства (хлорид анилина, тризтаноламин), что улучшает качество образующегося паяного шва.

6.1.5. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СКЛЕИВАНИЯ

Ассортимент клеев, применяемых для меди и медных сплавов, ограничен наличием на поверхности слоя оксида меди (I), который способствует дальнейшей коррозии и отделению клеевого шва от материала. Наилучшие результаты при склеивании меди и медных сплавов дают клеи на основе термореактивных олигомеров – фенолоформальдегидных, полиуретановых, эпоксидных и кремнийорганических.

Марки фенолоформальдегидных клеев различаются в зависимости от введенных модификаторов: клеи БФ-2, БФ-4, БФ-6 – спиртовые растворы фенолоформальдегидных смол, совмещенных с ПВБ в разных отношениях; клеи ВС-10Т, ВС-350 – растворы смесей фенолоформальдегидной смолы, ПВА и алкоксисилана.

Эпоксидные клеи для улучшения пластичности и долговечности модифицируют кремнийорганическими соединениями.

Разработаны клеи холодного и горячего отверждения на основе эпоксидных смол, их композиций с полиамидами, композиций бутилфенолоформальдегидной смолы и наирита (клей 88Н).

Несомненный интерес для склеивания как металла с металлом, так и металла с другими материалами представляют выпускаемые промышленностью цианакрилатные клеи.

6.1.6. ПАТИНИРОВАНИЕ МЕДИ И МЕДНЫХ СПЛАВОВ

Патина – естественная или искусственная минеральная пленка (оксидная или оксидно-солевая) на поверхности изделий из меди, бронзы и других медных сплавов – придает поверхности металла определенную окраску и фактуру и в определенной степени изолирует металл от внешней среды, предохраняет его от коррозии. Естественная или искусственная патина на бронзовых музейных экспонатах, скульптуре, археологических находках выполняет не только функцию защитно-декоративного покрытия, но и создает определенный художественный облик предмета.

В процессе патинирования расчищенного металла происходит растворение поверхностного слоя в патинирующем составе и образование ок-

сидно-солевой пленки патины, поэтому каждая операция перепатинирования приводит к некоторому растворению металла, причем наибольшему воздействию подвергаются выступы изделий, что приводит к сглаживанию микрорельефа. Это необходимо учитывать при реставрации изделий из меди и сплавов на ее основе.

Принято считать, что скульптуры на открытом воздухе во все времена патинировались искусственно. Современную скульптуру и художественные изделия из меди и ее сплавов с целью патинирования практически повсеместно обрабатывают серусодержащими соединениями. Наиболее широко применяют полисульфиды калия, сульфиды натрия и аммония, которые при достаточно высоких концентрациях растворов образуют темно-коричневые и черные пленки, при низких концентрациях (менее 0,1 %) – золотисто-коричневые.

Искусственные патины неустойчивы в атмосферных условиях, и их обычно покрывают слоем воска, лака, олифы. Эти органические покрытия некоторое время выполняют защитную функцию, затем неравномерно разрушаются; при этом защитная пленка растрескивается и шелушится, возникают очаги неравномерно изменяющейся патины. Особенно отрицательно сказывается на развитии естественной патины покрытие бронзовых предметов масляными красками.

При перепатинировании все органическое покрытие необходимо удалить (органическими растворителями, механическим способом или абразивами, выжиганием), что с учетом рельефа поверхности является сложной задачей.

Химические методы. Кроме механической очистки и удаления участков дикой* и измененной патины предварительная обработка включает обезжиривание, иногда травление и декапирование. Рецептуры применяемых для обезжиривания составов [в ч. (масс.)] и условия обезжиривания приведены ниже:

	I	II
Фосфат натрия	30–35	20
Сода кальцинированная (карбонат натрия)	20–25	15
Жидкое стекло (силикат натрия)	5–10	–
Эмульгатор ОП-7 или ОП-10	5–10	3–5
Температура раствора, °С	70–90	60–85
Продолжительность обработки, мин	5–10	2–10

Первый состав предназначен для удаления более стойких жировых загрязнений. После обработки этими составами поверхность необходимо тщательно промыть сначала горячей, а затем холодной водой.

Травление целесообразно исключить из реставрационной практики, так как кроме снятия оксидных пленок происходит частичное растворение металла. Обязательной операцией является травление при подготовке поверхности вновь изготовленных бронзовых деталей, фрагментов или целых изделий к патинированию.

---

* Образование хлорида меди (II) – участков ярко-зеленого цвета вследствие попадания на поверхность меди и медных сплавов хлорид-ионов.

Оксидные пленки удаляют с поверхности меди и ее сплавов обработкой (в течение 0,5–1 мин) изделий или отдельных участков их поверхности травильным раствором следующего состава, ч. (масс.):

Азотная кислота	300	Хлорид натрия	2
Серная кислота	200	Сульфат цинка	1,5

Отдельные участки обрабатывают тампоном из хлориновой ткани или капроновыми кистями. После травления поверхность промывают холодной водой.

Непосредственно перед патинированием желательно провести декапирование – легкое, непродолжительное травление для удаления образовавшихся оксидных пленок и сообщения поверхности химической активности. Для декапирования применяют травильный раствор, разведенный до 3–5 %-й концентрации.

При общем патинировании (обычная операция при реставрации городской и парковой скульптуры) подготовленную поверхность обрабатывают чаще всего раствором сульфида аммония или полисульфида калия (серная печень). Получающиеся при этом пленки по химическому составу принципиально отличаются от естественных патин, имеют глухой черный цвет. Их, как правило, защищают от внешних воздействий обработкой воском, так как на открытом воздухе составляющие патину сульфиды достаточно быстро преобразуются в карбонаты и сульфаты. Преимущество сульфидного патинирования состоит в том, что патина образуется на любых медных сплавах, в том числе на латунях и даже на старой патине; недостаток – однообразие сульфидных патин как по декоративным, так и по физико-химическим свойствам, достаточно быстрое их изменение под воздействием внешних факторов.

Сульфидное патинирование изделий из меди и ее сплавов может быть достигнуто: а) нанесением растворов на нагретую или холодную поверхность; б) обработкой в холодном или горячем растворе; в) обработкой в парогазовой фазе. Качество пленок искусственной патины зависит от метода их получения и предварительной подготовки поверхности.

Искусственные оксидные и оксидно-солевые пленки по составу близки к естественным патинам. Пленки различных оттенков коричневого цвета однослойны и состоят, как и естественные, из оксида меди(I), зеленые и голубые искусственные патины, по цвету подобные естественным, двухслойны. Внутренний слой в них образован оксидом меди(I), а наружный – основными солями меди. В искусственных патинах редко встречаются карбонаты меди (малахит и азурит), но часто – основной нитрат меди. В отличие от естественных патин, искусственные образованы обычно одной солью, часто с примесью промежуточных продуктов реакций. Почти все искусственные пленки более тонки, пористы, рыхлы, чем естественная атмосферная патина.

Целью как частичного, так и полного патинирования обычно является придание необходимого цвета, поэтому рассматриваемые далее составы для получения патины сгруппированы по основному цвету.

Коричневые патины

1. Светло-коричневую однослойную просвечивающую патину получают с помощью патинирующего раствора следующего состава, г/л:

Дихромат натрия $Na_2Cr_2O_7$	124
Азотная кислота HNO_3 (плотность 1,40 г/см^3)	15,5
Соляная кислота HCl (плотность 1,192 г/см^3)	4,65
Сульфид аммония $(NH_4)_2S$, 18%-й раствор, мл/л	3–5

Патинирующий раствор сразу после приготовления при комнатной температуре быстро наносят кистью на поверхность изделия. Через 4–5 ч поверхность промывают холодной водой (кистью). После высыхания обработку проводят еще 2 раза. Патину уплотняют, полируя поверхность сухой ветошью.

В этом же растворе может быть получена зеленая двухслойная стойкая к атмосферным воздействиям патина. Для этого патинируемые экспонаты на 5 мин погружают в ванну с раствором комнатной температуры, промывают холодной водой и оставляют для просушки. Образовавшаяся первоначально светло-коричневая пленка в процессе высыхания приобретает изумрудно-зеленый оттенок.

2. Золотисто-коричневую со слабой малиновой побежалостью и умеренным блеском патину получают, используя раствор следующего состава, г/л:

Медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	20
Перманганат калия $KMnO_4$	5

Раствор комнатной температуры наносят кистью на подготовленную поверхность изделия, через сутки промывают горячей водой, высушивают и повторяют операцию еще 3–4 раза. По завершении формирования пленки поверхность полируют сухой ветошью. Тот же результат может быть получен при выдержке изделия в растворе приведенного состава в течение 4–5 мин (последующая обработка та же).

При погружении в этот раствор, нагретый до 95–99 °С, на поверхности меди и медных сплавов образуется равномерная темно-коричневая пленка.

3. Патину от темно-коричневой до тепло-черной получают с помощью раствора следующего состава, г/л:

Персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$	9,35
Едкий натр NaOH	50,0

Предварительно подогретый экспонат на 5–25 мин погружают в ванну с раствором, нагретым до 90–95 °С. Сразу же после извлечения из ванны поверхность промывают горячей водой, осушают и повторяют обработку в горячем растворе еще 2–3 раза.

Такие же результаты дает обработка раствором, в котором персульфат аммония заменен на персульфат калия $K_2S_2O_8$. 8–15 г персульфата калия растворяют в подогретом растворе щелочи.

Медные сплавы с малым содержанием легирующих добавок (томпак) нужно обрабатывать в растворах с меньшей концентрацией персульфата. Окислитель – персульфат – постепенно расходуется, поэтому по мере прекращения выделения пузырьков кислорода раствор необходимо корректировать, добавляя персульфат.

4. Для получения патины от светло- до темно-коричневого цвета используют раствор следующего состава, г/л:

Перманганат калия $KMnO_4$	20
Серная кислота (плотность 1,84 г/см^3)	7

Раствор комнатной температуры наносят на поверхность экспоната, после высыхания поверхность промывают горячей водой, осушают. Обработка может быть повторена 2–3 раза для получения равномерного и плотного слоя патины. Пленка должна быть уплотнена полировкой сухой ветошью или щетинной щеткой.

5. Темно-коричневую патину можно получить, обрабатывая подготовленную поверхность изделия раствором следующего состава, г:

Сульфат никеля $NiSO_4$	20
Бертолетова соль $KClO_3$	10
Вода	до 100

Избыток раствора удаляют с поверхности ватой и оставляют до получения желаемой окраски. Затем экспонат обильно споласкивают водой и сушат. После полного высыхания и стабилизации патины поверхность уплотняют легкой полировкой сукном.

6. Патину от оливкового до коричневого цвета на меди и медных сплавах (томпак, латунь, бронза) получают при обработке экспонатов в растворе следующего состава, г/л:

Бертолетова соль $KClO_3$	50–70
Нитрат меди $Cu(NO_3)_2$	40–50
Хлорид аммония NH_4Cl	80–100

Для патинирования предварительно обезжиренные и тщательно промытые изделия погружают на 10–15 мин в ванну с раствором, нагретым до 60–70 °С. Получаемые при этом плотные, интенсивно окрашенные пленки обладают достаточно хорошей механической прочностью и стойкостью к коррозии.

7. Коричнево-черные патины на меди и ее сплавах могут быть получены в растворе следующего состава, г/л:

Молибдат аммония $(NH_4)_2MoO_4$	10
Аммиак, 25 %-й водный раствор NH_4OH	7

Температура обрабатывающего раствора – 60–70 °С.

8. Устойчивая патина золотистого цвета [оксид меди (I)] может быть получена в растворе следующего состава, г/л:

Сульфат меди $CuSO_4$	0,6
Едкий натр $NaOH$	180
Молочный сахар (лактоза)	180

Отдельно готовят растворы щелочи и лактозы, сливают вместе, кипятят 15 мин, затем добавляют раствор сульфата меди. Обрабатываемые изделия опускают на 10–15 мин в раствор, нагретый до 90 °С, тщательно промывают водой и осушают.

9. В цвета от серо-черного до черно-коричневого можно окрасить изделия из меди и ее сплавов оксидированием в растворах сульфида аммония или „серной печени". Так называемая серная печень является смесью различных полисульфидов калия с тиосульфатом калия. Получают серную печень сплавлением серы с поташом в течение 15–20 мин. В различных рекомендациях предлагается сплавлять 1 ч. (масс.) серы с 1–2 ч. (масс.) поташа (карбоната калия K_2CO_3). В фарфоровой чашке расплавляют серу, далее к расплаву постепенно при постоянном перемешивании добавляют сухой поташ. При доступе воздуха происходит взаимодействие между компонентами расплава и образуется коричневая вязкая масса:

$$4K_2CO_3 + 6S + O_2 \longrightarrow 2K_2S + 2K_2S_2O_3 + 4CO_2 .$$

С сульфидом калия далее соединяется избыточная сера с образованием полисульфида:

$$K_2S + 3S = K_2S_4 .$$

Хранить серную печень следует в закрытых сосудах темного стекла.

Для получения однородной по цвету и фактуре патины после расчистки и обезжиривания всего изделия или участка скульптуры проводят обработку сначала окислительным составом (раствор смеси нитрата серебра и нитрата меди), а затем раствором сульфида аммония или серной печени. При такой обработке вся поверхность металла, в том числе и сохранившаяся патина, приобретает равномерный черный цвет.

10. Медные сплавы могут быть патинированы в черный цвет погружением на 3–4 мин в горячий (95–100 °С) раствор следующего состава, г:

Нитрат свинца	150
Гидросульфит калия	50
Уксусная кислота, конц.	5
Вода	до 1 л

Зеленые и голубые патины

1. Зеленовато-голубая двуслойная [первый слой – оксид меди(I)] патина может быть получена в растворе нитрата меди(II) $Cu(NO_3)_2$ концентрацией 200 г/л. Раствор наносят кистью на экспонат и оставляют на 12–16 ч. После промывки холодной водой и осушки поверхность обрабатывают ветошью с тонким порошком пемзы, а затем еще 3–4 раза патинируют. Постепенно образуется зеленовато-голубая патина со сплошным, слегка просвечивающим внутренним темно-коричневым плотным слоем оксида меди(I).

2. Стойкая к атмосферным воздействиям зеленая двуслойная патина может быть получена в следующих растворах, г/л:

Раствор 1		Раствор 2	
Сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$	100	Медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	50
		Едкий натр NaOH	10
		Аммиак, 25%-й водный раствор NH_4OH	176

Для приготовления раствора 2 к раствору медного купороса добавляют раствор аммиака, в образовавшийся прозрачный темно-синий раствор медноаммиачной соли вводят щелочь.

Вначале поверхность экспоната обрабатывают 2–3 раза раствором 1 с промежуточной сушкой, промывкой и осушением. На образовавшуюся желто-коричневую пленку кистью наносят раствор 2 (дважды в день в течение 4–5 сут) с последующей промывкой холодной водой. Образовавшаяся голубая патина постепенно на воздухе преобразуется в зеленую.

3. Матово-зеленая патина может быть получена обработкой медных (бронзовых) изделий раствором следующего состава, г

Карбонат аммония $(NH_4)_2CO_3$	20
Хлорид аммония NH_4Cl	2
Вода	до 100 мл

Изделия после обработки сушат на открытом воздухе и располировывают.

4. Зеленую до черноты патину получают в растворе следующего состава, г:

Хлорид натрия NaCl	126
Хлорид аммония NH_4Cl	126
Аммиак, 25%-й водный раствор NH_4OH	100
Уксусная кислота, 3%-й раствор CH_3COOH	до 1 л

Раствор при 20 °С наносят на экспонат кистью, обильно смачивая поверхность. Затем поверхность прогревают горячим воздухом (30–35 °С), промывают холодной водой, осушают и повторяют обработку 3–4 раза.

Наружный слой патины – зеленый различных оттенков (до черного), внутренний – оксид меди (I).

5. Патину темно-оливкового цвета („под старую бронзу") получают в растворе следующего состава, г/л:

Нитрат меди (II) $Cu(NO_3)_2$	200
Нитрат серебра $AgNO_3$	8
Азотная кислота HNO_3 (плотность 1,40 г/см^3)	6,5 мл/л

Раствор переносят на поверхность, выдерживают до высыхания. Очищают поверхность от рыхлого слоя солей ветошью и повторяют обработку. Через 10–12 сут образуется двуслойная патина с темно-оливковым (до серого) цветом наружного слоя.

Наличие в растворе азотной кислоты обязывает реставратора относиться к этому составу с осторожностью, так как цинксодержащие сплавы меди могут после обработки незначительно менять фактуру поверхности.

6. Для получения зеленой окраски меди и медных сплавов применяют следующие растворы, г/л:

Раствор 1		Раствор 2	
Медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	249	Нитрат меди (II) $Cu(NO_3)_2$	187
Сульфат железа (III) $Fe_2(SO_4)_3$	15	Сульфат железа (III) $Fe(SO_4)_3$	10
Едкий натр NaOH	60	Едкий натр NaOH	80

Каждый компонент отдельно растворяют в воде (соотношение количеств воды 1,0 : 0,1:0,4). К раствору соли меди медленно приливают раствор щелочи, затем раствор сульфата железа. В некоторые растворы для улучшения качества образующегося осадка и его кроющей способности можно добавить до 30 г/л какого-либо сахарида.

Сразу же после выпадения в растворах осадка сливают жидкость, а осадок промывают 3–4 раза 10-кратным количеством воды. Взвесь наносят на изделие кистью равномерным слоем. После высыхания может быть нанесен второй слой. Упрочнение патины и выявление ее окончательной окраски (малахитово-зеленой) происходит через 15–20 сут.

Патины различных цветов

В зависимости от продолжительности выдержки в растворах приводимого ниже состава можно получить на бронзе и других медных сплавах патину широкой гаммы цветов.

В отдельных сосудах приготовляют два следующих раствора:

Раствор 1		Раствор 2	
Гидросульфит натрия $NaHSO_3$, г	45	Медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	15
Вода	500	Вода, мл	500

Растворы сливают вместе и нагревают до кипения. В кипящий раствор опускают патинируемое изделие. Через несколько секунд начинается окрашивание поверхности в следующем порядке:

Через 5–10 с– тон старого золота
12–15 с– темно-пурпурный цвет
16–18 с– фиолетово-пурпурный
19–22 с– фиолетово-серый
25 с –2 мин– серый до черного

Когда получен желаемый тон, изделие быстро вынимают из раствора, промывают водой, сушат и очищают от рыхлых осадков. Можно погружать изделие в раствор на несколько секунд, промывать и повторно погружать в горячий раствор. Подобная процедура позволяет контролировать достижение желаемого цвета.

Электрохимические методы. Электрохимические методы патинирования могут быть осуществлены не только в ваннах, но и при обработке специальными электродами отдельных участков. Электроды для этого изготавливают из кисти с введением электропроводящих медных (или стальных) проволочек к основанию (месту заделки волос в металлическую оправу).

Для получения от серо-зеленой до темно-зеленой окраски патины используют водный раствор следующего состава, г/л:

Сульфат меди $CuSO_4$	50	Уксусная кислота CH_3COOH	12
Хлорид аммония NH_4Cl	28	Хлорид цинка $ZnCl_2$	6
Хлорид натрия NaCl	14	Глицерин	6

Экспонат погружают в ванну и подключают его к катоду, аноды – медные. Продолжительность электролитического наращивания патины 5–10 мин при плотности тока 0,3–0,5 А/дм^2.

При электрохимическом анодном окислении меди и медных сплавов в сильнощелочной среде можно получить оксидные пленки разнообразных оттенков – от теплого черного до оливково-коричневого. Для этого обрабатываемые экспонаты после очистки и обезжиривания подвергают электрохимической обработке в одном из следующих растворов, г/л:

Раствор 1		Раствор 2	
Едкий натр NaOH	150–250	Медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	45–100
Нитрат калия KNO_3	30–50	Сахароза	50–60
		Едкий натр NaOH	30–150

Для приготовления раствора 2 медный купорос растворяют в небольшом количестве теплой воды; в отдельном сосуде в небольшом количестве горячей воды растворяют сахарозу. После остывания растворы сливают вместе.

Отдельно готовят и охлаждают раствор щелочи и добавляют его к раствору медного купороса с сахарозой. Выпадающий вначале белый осадок постепенно при перемешивании раствора растворяется. Плотность полученного электролита 1,07 г/см^3, pH 12,8, рабочая температура 16–20 °С. Обрабатываемые экспонаты подключают к аноду источника постоянного тока, катодом служит медь или нержавеющая сталь.

Проведение процесса оксидирования при низких значениях плотности тока (0,01–0,05 А/дм^2) приводит к образованию плотных тонких слоев оксида меди(I) золотистого цвета. Оливково-коричневые до тепло-черных тонов пленки оксидов меди(I) и (II) могут быть получены при плотности тока 0,2–4,0 А/дм^2 и продолжительности обработки 5–30 мин.

Электрохимические методы патинирования могут быть использованы и для восстановления патины на отдельных участках.

6.1.7. ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ И КОНСЕРВИРУЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ

Медь и медные сплавы легко окисляются на воздухе кислородом, соединениями серы, оксидами азота. Для поверхностей предметов, прошедших различные операции расчистки и удаления загрязнений, сразу же необходима защитная обработка. В большинстве случаев эта обработка не должна изменять внешний вид экспоната, т.е. наносимая пленка должна быть предельно тонкой и не изменять оптических характеристик

Таблица 25. Ингибиторы коррозии для меди и медных сплавов
Тр. р. – труднорастворим, н. р. – нерастворим

Название ингибитора	Температура плавления (размягчен), °С	Растворимость		Способ применения
		в воде, %	другие растворители	
Маслорастворимая соль дициклогексиламина и синтетических жирных кислот	10–15	–	Уайт-спирит, бензин, тетрахлорметан (четыреххлористый углерод)	1–3 %-й раствор в органических растворителях
Хромат циклогексиламина	127	4	Этиловый спирт	Водно-спиртовые растворы
Бензоат циклогексиламина	181–232	Тр. р.	Спирты	То же
Октадециламин	35–50	Н. р.	Этиловый спирт, эфиры, уайт-спирит	"
1,2,3-Бензотриазол	98,5	Тр. р.	Этиловый спирт, ацетон, бензол	0,1–1,0 %-й раствор в этиловом спирте

поверхности. Это достигается применением ингибиторов коррозии (табл. 25), замедляющих скорость коррозии в сотни и тысячи раз.

В качестве защитных покрытий используют различные пленкообразующие полимеры: ПБМА, ПВБ, ПВА, нитратцеллюлозные лаки, пчелиный и синтетические воска. Многие полимерные покрытия придают поверхности очищенного металла нехарактерный блеск, довольно быстро стареют, легко загрязняются и истираются. Введение в ПБМА 10–15 % метилфенилсилоксановых олигомеров (К-9, К-42, К-47) придает покрытиям прочность и улучшает их оптические характеристики.

Защита меди и медных сплавов покрытиями на основе чистых КОС недостаточно долговечна вследствие пористости пленок и проницаемости их агрессивными газами. Наиболее надежны и долговечны покрытия, содержащие ингибиторы коррозии, из которых в музейной практике нашел широкое применение бензотриазол, вводимый в растворы полимеров в количестве 0,05–0,1 %. Обработка поверхности металла 0,1–0,5 %-м спиртовым раствором бензотриазола создает временную (на 1–2 года) защитную пленку.

Поверхность медных экспонатов можно предохранить от окисления восковым покрытием с добавлением бензотриазола. Для приготовления состава воск растворяют в скипидаре, бензотриазол – в этиловом спирте, затем совмещают при перемешивании оба раствора. Рецептура состава, %:

Воск	10	Этиловый спирт	20
Скипидар	69,5	Бензотриазол	0,5

Расход состава составляет 10 г/дм^2.

6.2. ЧЕРНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Черные металлы (железо, сталь, чугун) широко применяются в искусстве, архитектуре, промышленности и народных ремеслах. При археологических раскопках находят предметы из черных металлов различной степени сохранности. В процессе реставрации изготовленных из черных металлов решеток, архитектурных украшений, мостов, предметов истории техники (машины и механизмы), домашней утвари, оружия приходится проводить расчистку от ржавчины и напластований красочных слоев, восполнение утрат, защиту от развивающейся коррозии.

Экспонаты музейного хранения за время своего бытования также приобретают коррозионные поражения и поэтому требуют расчистки и консервации.

На многих предметах из железа (стали, чугуна) имеются различные инкрустации (золото, серебро, перламутр), следы специальных обработок (например, воронение) или приемов изготовления (ковка, чеканка, гравировка). Наличие подобных украшений не позволяет использовать многие методы общей обработки, а также локальную расчистку с составами, действие которых можно контролировать.

При воздействии содержащихся в воздухе воды, кислорода, агрессивных газов, а в случае археологических раскопок и солей, имеющихся в почве или морской воде, черные металлы легко переходят в химически стойкие формы их соединений. Этот естественный процесс перехода металлов в оксиды, гидроксиды и соли начинается с поверхности, поэтому незащищенная поверхность черных металлов всегда покрыта пленкой продуктов коррозии. Толщина этих пленок зависит от условий образования и колеблется от долей микрометра до нескольких миллиметров; в случае археологических предметов возможен полный переход металла в продукты коррозии.

Наличие продуктов коррозии затрудняет или делает невозможным изучение предмета, меняет его внешний облик. Кроме того, процесс коррозии развивается со временем даже при благоприятных условиях хранения, так как многие соли гигроскопичны, а рыхлые оксидные и гидроксидные образования сорбируют и удерживают воду из воздуха, что способствует развитию процесса коррозии. Наличие рыхлых слоев солей и продуктов коррозии недопустимо при консервации музейных экспонатов и окраске архитектурных деталей из чугуна и стали. Поэтому удаление ржавчины и других продуктов коррозии – обязательный процесс в реставрации изделий из черного металла.

6.2.1. УДАЛЕНИЕ С ПОВЕРХНОСТИ ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ СОЛЕЙ И ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ

Коррозионный слой на изделиях из железа (стали, чугуна) может состоять из смеси оксидов, силикатов, карбонатов, хлоридов, сульфидов железа, а в случае археологических предметов – и из солей кальция.

Удаление хлоридов – обязательная при их обнаружении операция – осуществляется промывкой в струе дистиллированной воды или вывариванием. Эти обработки длительны, и поверхность предмета в присутствии кислорода воздуха может дополнительно окисляться.

Эффективной является обработка экспонатов в насыщенном растворе карбоната аммония в нашатырном спирте, при которой происходит замещение иона железа в хлориде на ион аммония. Последующим нагреванием до 300 °С можно удалить соли аммония из корки продуктов коррозии. При этом следует учитывать, что при термической обработке возможно разрушение сильнокорродированных предметов.

Эффективный метод удаления хлоридов – обработка предметов раствором гидроксида лития в этиловом спирте. В щелочном растворе хлорид железа переходит в гидроксид железа, а образовавшийся хлорид лития хорошо растворяется в этиловом спирте и может быть удален двумя-тремя промывками. Вначале поверхность предмета тщательно обезвоживают сместью метилового и изопропилового спиртов, а затем обрабатывают 2%-м раствором гидроксида лития в смеси этилового, метилового и изопропилового спиртов.

Менее эффективно использование растворов карбонатов натрия для удаления хлоридов. Хорошие результаты достигаются при промывке раствором едкого натра, обладающего высокой проникающей способностью. Недостатком щелочной обработки является необходимость длительной промывки для удаления щелочи из продуктов коррозии.

При электрохимическом удалении иона хлора в 2–3%-х растворах едких щелочей (NaOH, KOH) железный предмет подключают к отрицательному полюсу источника питания, а анодом служит свинцовая или железная пластина. Процесс проводят при низком напряжении (2–12 В) и плотности тока 2–10 А/дм^2. Необходима ежедневная замена электролита до тех пор, пока хлор определяется реакцией с нитратом серебра. По окончании электрохимической обработки предмет отмывают от щелочи, промывают в ингибированном хроматном растворе (с концентрацией хромата 1–5%), сушат и подвергают консервации обработкой воском или полимерными составами, содержащими ингибиторы коррозии.

Для очистки поверхности железа от продуктов коррозии применяют растворы минеральных и органических кислот с добавлением 1–2% ингибитора кислотной коррозии – уротропина, таннина, пирокатехина, гидрохинона, ментола. Наиболее активным является раствор, содержащий 35% ортофосфорной и 5–10% соляной кислоты. Введение в растворы кислот небольшого количества хромовой кислоты способствует пассивации поверхности. Из органических кислот наиболее эффективными являются тиогликолевая, лимонная, муравьиная, щавелевая. Эти кисло-

ты так же, как и динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б), хорошо растворяют оксиды и гидроксиды железа и достаточно медленно реагируют с компактным металлом. Введение в растворы органических кислот и трилона Б ингибиторов коррозии (например, уротропина) полностью подавляет растравливание металла.

При подборе растворов для расчистки поверхности черных металлов от продуктов коррозии особое внимание уделяют безопасности самого металла. Растворы кислот – серной, соляной – позволяют достаточно быстро удалить продукты коррозии, но всегда вызывают некоторое растравливание металла. Для предупреждения этого в растворы кислот вводят ингибиторы коррозии. Так, в 1 *М* раствор серной кислоты целесообразно добавлять тиосемикарбазид, тиомочевину, гексамин, трифенилфосфин, бензотриазол; в 1 *М* раствор соляной кислоты – гексамин и трифенилфосфин. Хорошие результаты достигаются при обработке поверхности корродированного железа 1 *М* раствором серной кислоты, содержащим 0,2–0,5 % тиомочевины или 0,5–1,0 % бензотриазола. Такой раствор быстрее очищает поверхность, чем 10–20%-е растворы лимонной кислоты, но медленнее, чем растворы ортофосфорной кислоты.

После кислотной очистки необходимо тщательно промыть поверхность очищенного металла и подвергнуть ее консервации с применением ингибитора коррозии, лучше всего бензотриазола.

Если на поверхности железного предмета необходимо сохранить продукты коррозии, их следует преобразовать. Восстановительную обработку проводят в 3–5 %-м водном растворе едкого натра NaOH и сульфата натрия Na_2SO_3. Оксиды железа при этом переходят в наиболее устойчивое соединение – магнетит Fe_3O_4, обладающий большей плотностью, чем другие кислородные соединения железа.

Особое место в реставрации предметов из железа занимает удаление отдельных очагов коррозии. С этой целью участки корродированного металла обрабатывают пастой из порошка цинка и 15 %-го раствора едкого натра, загущенными очищающими растворами, например, составом из ПВС с трилоном Б и глицерином в качестве антиадгезива. Количество трилона Б можно варьировать, изменяя очищающую способность состава. Так как составы на основе ПВС (или дисперсии ПВА) имеют значительную вязкость, они не растекаются по поверхности, и трилон Б быстро расходуется в зоне контакта; диффузия из вязкой массы замедлена, поэтому обеспечивается снятие достаточно тонких слоев продуктов коррозии. В составы на основе дисперсии ПВА вводят ортофосфорную кислоту и таннин, что позволяет одновременно с расчисткой консервировать поверхность металла.

После испарения воды на обработанной поверхности образуется эластичная пленка, которую удаляют с поверхности металла вместе с растворившимися продуктами коррозии.

Для послойного удаления солевых и оксидных образований с поверхности железных предметов можно применять растворы пленкообразующих полимеров-полиэлектролитов – сополимеров акрилового или винилового ряда, содержащих карбоксильные группы. Нанесенный на

покрытую продуктами коррозии поверхность металла полимерный раствор воздействует только на наслоения, непосредственно соприкасающиеся с вязкой массой полимера-полиэлектролита, диффузия которого практически не проявляется. После испарения растворителя пленка полиэлектролита снимается вместе с продуктами реакции карбоксильных групп сополимера с присутствующими на поверхности железа солями металлов и кальция. Для облегчения удаления пленки в полимерные растворы вводят антиадгезионные добавки – глицерин, этиленгликоль и др.

В качестве полиэлектролитов рекомендуют низкомолекулярные полимеры акриловой и метакриловой кислот, а также гидролизованный сополимер стирола и малеинового ангидрида (стиромаль). Используют полимеры либо выпускаемые промышленностью, либо приготовленные в лабораторных условиях по специальным методикам.

Получение полиметакриловой кислоты. В колбе из термостойкого стекла пирекс вместимостью 1 л растворяют 100 г метакриловой кислоты в 350 г изопропилового спирта и добавляют в раствор 10 г бензоилпероксида. Колбу медленно нагревают на водяной бане до 40–50 °С, затем при постоянном перемешивании до 80 °С. При начале экзотермического процесса (разогрев колбы) колбу с содержимым охлаждают струей воды. После охлаждения и заметного увеличения вязкости раствора продолжают нагревание до завершения реакции, что определяют по исчезновению запаха метакриловой кислоты.

Получение гидролизованного стиромаля. В колбу из термостойкого стекла пирекс вносят 50 г стиромаля, 100 г воды и 20–30 г этилового спирта и нагревают на водяной бане при 80 °С в течение 1–1,5 ч.

Поскольку кислотные формы полимеров-полиэлектролитов имеют pH раствора около 3, их нельзя использовать для очистки экспонатов из железа (возможно взаимодействие полиэлектролита с неокисленным металлом, а нередко недопустима потеря даже следов чистого металла с поверхности экспонатов). Кислотные формы полимеров переводят в соли соответствующих кислот – акрилаты калия, натрия, аммония; метакрилаты калия, натрия, аммония; малеинаты калия, натрия, аммония. Хотя солевые формы содержат 50–70% карбоксильных групп, растворы этих полимеров имеют pH 4,5–5,5 и не реагируют с неокисленным металлом. Вязкость 10–15%-х водных растворов достаточна для того, чтобы при нанесении на экспонат образовался слой толщиной 1–2 мм. При очистке вертикальных поверхностей для предотвращения стекания растворов экспонаты после нанесения раствора покрывают тканью или фильтровальной (газетной) бумагой. После испарения воды пленка легко отделяется от поверхности металла сплошным полотном, иногда она растрескивается и ее остатки можно просто „смести". Остающаяся на поверхности железа полиметакриловая кислота образует при взаимодействии с ним мономолекулярную пленку, защищающую металл от коррозии.

При значительной толщине оксидно-солевых наслоений на поверхности черных металлов растворы полиэлектролитов приходится наносить несколько раз.

Для очистки поверхности черных металлов от продуктов коррозии можно применять восстановление в низкотемпературной газовой плазме, содержащей значительное количество химически активных ионов, радикалов, атомов и молекул в возбужденном состоянии. Обрабатываемое изделие помещают на алюминиевую сетку, находящуюся внутри стеклянного сосуда. Сосуд имеет два алюминиевых электрода, на которые подается разночастотное поле с напряжением 16 кВ, а также штуцеры для ввода и удаления газовой смеси кислород – аргон или водород – аргон.

Этот метод позволяет восстанавливать изделия из полностью или почти полностью корродированного железа и может быть применен для сильноокисленных археологических предметов из железа и разнородных металлов (например, инкрустированных или плакированных серебром, золотом), когда обработка в водных растворах может привести к утрате покрытий – растворению оксидов под пленкой благородного металла. В качестве восстанавливающего агента используют оксид углерода или водород.

Термическое восстановление окисленного железа с помощью оксида углерода проводят в электрической печи под слоем древесного угля при ограниченном доступе воздуха и температуре 800 °С. Время выдержки предмета в зоне нагрева определяется по содержанию диоксида углерода в отходящих газах: минимальное и постоянное содержание CO_2 свидетельствует о завершении восстановления оксида железа до металла.

Термическое восстановление окисленного железа с помощью водорода легко осуществляется в трубчатых печах с регулируемой по длине печи температурой. В реакционную часть печи подается аммиак, который на катализаторе при 400–600 °С разлагается на азот и водород; отходящие газы, содержащие значительное количество непрореагировавшего водорода, сжигаются.

Предметы после термического восстановления оксидов железа имеют развитую поверхность („губчатый" металл), поэтому их тщательно промывают сначала в кипящем растворе едкого натра, а затем в дистиллированной воде и сушат. После этого предметы подвергают обработке защитными средствами – парафином (при 120–130 °С), акрилатами, эпоксидными смолами.

6.2.2. УДАЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ОРГАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Очистка музейных экспонатов из черных металлов от масел, восков, красок и других временных консервирующих покрытий, а также органических загрязнений, образовавшихся за время бытования предмета, обычно не вызывает затруднений. Ее выполняют с помощью индивидуальных органических растворителей или их смесей. Для удаления более устойчивых загрязнений предложены различные составы на основе смесей органических растворителей, а также горячие или холодные водные моющие составы.

Из органических растворителей для обезжиривания чаще всего применяют хлорированные углеводороды: тетрахлорэтилен или трихлорэти-

лен (две-три смены раствора). Трихлорэтилен гидролизуется постепенно водой с образованием соляной кислоты, поэтому в него для стабилизации вводят триэтаноламин, монобутиламин или уротропин в количестве 0,01–0,02 г на 1 л растворителя. Тетрахлорэтилен более устойчив и практически не гидролизуется. При обезжиривании полированных поверхностей к хлорированным углеводородам добавляют ПАВ (например, катионат-10) в количестве 1–3 г на 1 л растворителя.

Очистку поверхностей от жиров растительного или животного происхождения и восков проводят растворами щелочей. Минеральные масла в щелочах не растворяются, но в присутствии эмульгаторов (ПАВ, жидкое стекло Na_2SiO_3 и т. д.) они могут образовывать водные эмульсии. Щелочные растворы для обезжиривания изделий из черных металлов имеют следующий состав, г/л:

Едкая щелочь (NaOH или KOH)	5–15
Фосфат натрия $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	15–35
Карбонат натрия Na_2CO_3	15–35
Эмульгатор	3–10

В качестве эмульгаторов рекомендуется использовать синтанолы, сульфонолы и некоторые другие соединения.

Для очистки от масел и красок можно использовать водные растворы синтетических моющих средств следующего состава, %:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Карбонат натрия (сода кальцинированная) Na_2CO_3	46	40	38	44	50	50	56	50	22
Полифосфат натрия	24	25	25	34,5	30	30	20	30	–
Метасиликат натрия Na_2SiO_3	24	29	29	–	–	16,5	20	10	–
Смачиватель ДБ	–	–	–	20	10	–	–	–	–
Сульфонол	–	–	–	1,5	8,2	–	–	–	–
Синтанол ДС-20	6	–	–	–	1,8	–	–	–	–
Синтанол ДС-10	–	6	–	–	–	3,5	4	8	–
Синтамид-5	–	–	8	–	–	–	–	–	–
Алкилсульфонат натрия	–	–	–	–	–	–	–	2	–
Динатриевые соли эфиров сульфоянтарной кислоты и высших спиртов	–	–	–	–	–	–	–	–	1,4
Синтетические жирные кислоты	–	–	–	–	–	–	–	–	34

Такие составы в количестве 10–20 г/л растворяют в горячей воде; для удаления лакокрасочных покрытий концентрацию необходимо повышать.

Наиболее эффективный способ удаления не только органических загрязнений, но и значительной части (или полностью) продуктов коррозии – электрохимическая обработка – очистка поверхности металла под действием электрического тока в щелочном растворе на катоде или ано-

де. Состав раствора, применяемого для электрохимической обработки, приблизительно такой же, как и для обезжиривания, но обычно без добавления эмульгаторов. Процесс проводят при температуре раствора 60–80 °С и высокой плотности тока (20–100 А/м^2).

При катодной обработке на катоде происходит наводораживание, металл становится хрупким, поэтому проводят перемену полярности: 3–10 мин обрабатываемый предмет является катодом, затем 1–3 мин – анодом. Тонкостенные изделия целесообразно подвергать только анодной обработке.

При катодной обработке происходит электрохимическое восстановление оксидов железа и их отделение от металла выделяющимся водородом, при анодной обработке – электрохимическое выделение на металле кислорода, который механически отщепляет частицы оксидов железа. Анодный процесс требует особого внимания, так как возможно перетравливание поверхности и изменение ее структуры.

Длительность очистки изделий из черных металлов путем электрохимической обработки меньше, чем химической очистки.

6.2.3. ФОСФАТИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ РЖАВЧИНЫ

В реставрационной практике для черных металлов широко применяют фосфатирование как один из надежных способов защиты поверхности металла. Фосфатирование приводит к образованию на поверхности металла тонкой (5–50 мкм) мелкокристаллической пленки, состоящей из нерастворимых солей железа, марганца или цинка. В зависимости от условий образования цвет фосфатных покрытий от серого до черного.

Фосфатный слой обладает хорошими изоляционными свойствами, что препятствует возникновению на поверхности металла электрохимической коррозии. Фосфатный слой имеет хорошее сцепление с поверхностью металла, но является достаточно пористым, что позволяет наносить на него защитные лаковые или восковые покрытия. Фосфатирование не нарушает отделку предмета – воронение, чернение, меднение, золочение при этой обработке сохраняются.

Перед фосфатированием поверхность металла следует очистить, однако допускается и наличие тонких следов ржавчины. Следы свежей ржавчины рекомендуется удалить 3–5 %-м раствором серной кислоты с последующей промывкой и обработкой раствором соды.

Для получения прочного и ровного фосфатного покрытия поверхность металла необходимо вначале подвергнуть активации в растворе следующего состава, %:

Ортофосфорная кислота	55
Фторид натрия	2
Вода	43

Кратковременное погружение (3–5 мин) предмета в данный раствор снимает с поверхности следы ингибирования и пассивирования и активи-

Таблица 26. **Растворы для фосфатирования поверхности черных металлов**

Состав раствора		Условия применения		Цвет фосфатного слоя
Компоненты	Содержание, г	Рабочая температура, °С	Время обработки, мин	
Раствор 1				
Фосфат цинка	33–35	90–98	5–10	От серого до темно-серого
Нитрат цинка	49–53			
Ортофосфорная кислота	13–15			
Вода	До 1 л			
Раствор 2				
Фосфат цинка	9–10	18–25	10–15	Светло-серый
Нитрат цинка	80–85			
Карбонат натрия	4–5			
Едкий натр	4–5			
Нитрит натрия	0,3–0,5			
Вода	До 1 л			
Раствор 3				
Ортофосфорная кислота	4–5	95–98	40–50	Черный
Нитрат кальция	70–100			
Диоксид марганца	10–20			
Вода	До 1 л			
Раствор 4				
Гексаметафосфат натрия	10	18–25	60–120	Бесцветный
Хлорид кальция (безводный) либо ацетат свинца или цинка	3,6			
Вода	До 1 л			

зирует металл. После активации предмет промывают водой, а затем следует собственно фосфатирование.

Фосфатирование проводят в горячих и холодных растворах, составы которых и условия применения указаны в табл. 26.

Раствор 3 можно применять для имитации воронения, в том числе на полированных поверхностях оружия и доспехов, изделиях народных промыслов и ювелирного искусства.

Все фосфатные покрытия хорошо сочетаются с лаками, восками, различными полимерными покрытиями. Наиболее стойкими являются покрытия на основе ПБМА с БМК-5 и БМК-5 с кремнийорганическими полимерами.

Путем фосфатирования можно проводить консервацию железных предметов со значительными слоями продуктов коррозии. На поверхности образуются кристаллические или аморфные слои фосфатов, защищающие металл от дальнейшей коррозии. В этом случае для фосфатирования применяют раствор следующего состава, г:

Гексаметафосфат натрия $Na_6(PO_3)_3$	10
Хлорид кальция $CaCl_2$	3,2
Нитрат натрия $NaNO_3$	0,05
Вода	До 1 л

Обработку проводят при комнатной температуре, pH раствора 5,6. В качестве преобразователя ржавчины используют 20%-й водно-спиртовый раствор таннина. Устойчивая защитная пленка образуется при неоднократном нанесении раствора с промежуточными сушками и окончательно формируется через несколько суток.

При значительной коррозии более эффективным является раствор таннина с добавлением до 10% концентрированной фосфорной кислоты.

Преобразователи ржавчины позволяют стабилизировать продукты коррозии и в значительной степени предотвратить ее дальнейшее развитие. Для относительно непродолжительной защиты используют преобразователь ржавчины следующего состава, г:

Ортофосфорная кислота, 30%-я	10–15	Этиловый спирт	9–10
		Хромат цинка	9–10
Таннин	8–10	Карбонат бария	9–10
Ацетон	9–10	Вода	До 100
Бутиловый спирт	5–10		

Таннин в присутствии фосфорной кислоты дает комплексные соли, пассивирующие поверхность черных металлов. Пленки на основе таннина предохраняют поверхность в течение 1 мес, поэтому для длительной защиты необходимо покрывать поверхность защитными смазками или пленкообразующими составами.

В некоторые составы на основе таннина и ортофосфорной кислоты вводят буру, метасиликат натрия и ряд других веществ.

6.2.4. СРЕДСТВА ЗАЩИТЫ ПОВЕРХНОСТИ ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Длительная защита поверхности черных металлов от коррозии может быть обеспечена предохранительными смазками, составами на основе природных и синтетических восков, лаковыми покрытиями на основе натуральных и модифицированных масел и полимерными покрытиями.

Защитные смазки промышленного производства содержат нефтяные масла, церезин, петролатум, а также ингибиторы коррозии – окисленный церезин или петролатум, нитрованные масла, литиевые соли 12-оксистеариновой кислоты, эфиры алкенилянтарной кислоты, амины, амиды. Ниже приведен состав одной из защитных смазок, г:

Парафин	10
Петролатум (или церезин)	50
Полиизобутилен	0,1
Бензиновый экстракт окисленного церезина (ингибиторы коррозии)	0,5
Веретенное, цилиндровое или индустриальное масло	До 100

Выпускаются защитные смазки, основу которых составляет 70%-й раствор продуктов конденсации синтетических жирных кислот с триэтаноламином в индустриальном масле. Некоторые защитные смазки содержат кремнийорганические жидкости (ПМС-10, ПМС-200, ПЭС-5 и др.), силиконовые каучуки, наирит и другие компоненты.

Многофункциональные смазки получают на основе масел, церезина и загустителя-ингибитора – литиевой соли 12-оксистеариновой кислоты.

Защитное действие смазок сохраняется от нескольких месяцев до года на открытом воздухе и в течение нескольких лет в закрытых помещениях.

В ряде случаев в пленкообразующие и восковые составы можно вводить летучие ингибиторы коррозии – в основном органические амины.

Ингибитор Г-2 – *м*-нитробензоат гексаметилендиамина, кристаллическое вещество белого цвета, с температурой плавления 132–133 °С. Растворяется в маслах, предельных углеводородах. Защищает от коррозии черные и цветные металлы.

Ингибитор НДА – нитрит дициклогексиламина, белое кристаллическое вещество с температурой плавления 165–180 °С. Используется для защиты как чистых металлов, так и оксидированных и фосфатированных поверхностей. Его можно вводить в краски и лаки на полимерной основе.

Ингибитор ХЦА – хромат циклогексиламина, кристаллический порошок ярко-желтого цвета. Растворяется в воде (4%) и в этиловом спирте (1%); не растворяется в бензоле, диэтиловом эфире, ацетоне. Защищает самостоятельно и в различных полимерных покрытиях черные металлы, в том числе оксидированные и фосфатированные поверхности.

Ингибитор КЦА – карбонат циклогексиламина, соль с температурой плавления около 108 °С.

К аминным ингибиторам коррозии относятся также бензоат моноэтаноламина, хромат гуанидина, смеси солей дициклогексиламина и синтетических жирных кислот.

Все аминные ингибиторы коррозии проявляют антисептическую активность, создавая в воздухе около ингибированных предметов зону с повышенной концентрацией паров. Предельно допустимая концентрация аминных ингибиторов коррозии 0,5–10 мг/м^3.

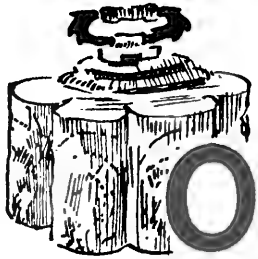
Ингибитором коррозии для черных металлов является также бензоат натрия (или аммония) – белый кристаллический порошок, растворимый в воде и этиловом спирте. Его вводят в углеводородные смазки, составы на основе синтетических восков, лаки и краски на полимерной основе.

По защитному действию ингибиторы коррозии можно расположить в следующий ряд:

Бензотриазол >Ингибитор НДА >Ингибитор ХЦА >

> Бензоат натрия >Тиомочевина.

В качестве защитных составов можно применять низковязкие растворы органосилоксановых олигомеров (КО-921, К-9, К-47, К-42 и др.) в сочетании с ПВА, ПВБ, эфирами метакриловой кислоты и ингибиторами коррозии аминного типа, в частности бензотриазолом. Способностью стабилизировать и консервировать тонкие слои коррозии обладает композиция на основе ПВБ, органосилоксанового олигомера и ПМАК.



6.3. ОЛОВО И СВИНЕЦ

Олово и свинец, наряду с медью, золотом и серебром, относятся к металлам, с которыми человек познакомился в древнейшие времена. Олово и свинец не поддаются воздействию воздуха и воды, стойки по отношению ко многим кислотам и основаниям. Изделия из этих металлов легко могут быть расплавлены и вновь отлиты, мягкость и пластичность позволяют изготовлять из этих металлов различные предметы. С античных времен известно применение олова для изготовления посуды и украшений, свинца – для труб древнеримского водопровода, литья орнаментированных украшений и предметов быта. Монеты и медальоны из свинца находят в египетских захоронениях (5 000–7 000 лет до н. э.). От средних веков до нас дошли разнообразные изделия из олова и свинца – посуда, декоративные украшения, медали, церковная утварь и др. И хотя уже в древности олово и свинец были весьма популярными металлами, лишь очень редко их обрабатывали в чистом виде, гораздо чаще – в сплавах с другими металлами. Так, уже в доисторические времена была хорошо известна бронза – сплав олова и меди.

Древнейшие находящиеся в музеях изделия из олова являются находками, извлеченными из земли и воды. На их поверхности имеются продукты коррозии и своеобразная патина, более плотная, чем на предметах, хранящихся столетия на воздухе. Если же предметы из олова находятся в промерзающем слое земли, как правило, происходит превращение белого олова в серое („оловянная чума"), и изделие разрушается – полная утрата экспоната.

Олово Sn – серебристо-белый, блестящий металл, медленно тускнеющий на воздухе. Образующаяся пленка устойчива и длительное время сохраняет свои характеристики. Олово полиморфно. Обычная β-модификация (белое олово) устойчива выше 13,2 °С. Ниже этой температуры β-модификация переходит в α-модификацию (серое олово). Этот процесс ускоряется при дальнейшем понижении температуры или „заражении" белого олова частицами серого олова (оловянная чума). Олово – весьма мягкий и пластичный металл, стойкий к большинству внешних воздействий. Олово – легкоплавкий металл (т. пл. 231,9 °С), который входит в состав различных припоев. Для улучшения технологических свойств, в том числе и повышения твердости, в олово вводят свинец, висмут, сурьму. Из таких сплавов изготовлены многие изделия.

Свинец Pb – мягкий, ковкий и пластичный металл серого цвета с синеватым оттенком на свежем разрезе, который на воздухе быстро тускнеет. Свинец – самый мягкий среди обычных тяжелых металлов, значительно более мягкий чем олово. Высокая мягкость (царапается ногтем)

требует осторожности при реставрации экспонатов из свинца. В разбавленных кислотах свинец практически нерастворим. В некоторых случаях в кислотах на поверхности свинца образуется нерастворимое покрытие, защищающее металл от дальнейшего действия кислоты. Так, в серной кислоте образуется нерастворимый сульфат, в соляной кислоте — труднорастворимый хлорид. Хорошо растворяется свинец в азотной кислоте, обладающей окислительным действием. Сравнительно легко свинец растворяется в уксусной кислоте (при наличии в ней растворенного воздуха) или в ее парах. По этой причине в витринах, где выставлены экспонаты из свинца, не допускается присутствия поливинилацетатных клеев, покрытий, так как при фотоокислительной деструкции ПВА возможно образование ацетат-ионов, вызывающих коррозию свинца.

6.3.1. ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТИ ОЛОВА И СВИНЦА

При обычной загрязненности для очистки изделий из олова и свинца достаточно горячей воды, мыла, мягкой щетки и фланели. После очистки и промывки в чистой воде предмет протирают фланелевой тряпкой и высушивают теплым воздухом.

Для удаления органических загрязнений (масло, лак, воск, краска и т. д.) проводят обработку органическими растворителями, причем для свинца не следует использовать хлорированные углеводороды и сложные эфиры, если нет уверенности, что первые не содержат хлор-ионов, а вторые — ацетат-ионов и анионов органических кислот.

6.3.2. ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ СВИНЦА

Изделия из свинца, попавшие в музеи из археологических раскопов или находившиеся прежде в неблагоприятных условиях хранения, покрыты продуктами коррозии. Обычно они состоят из карбоната и гидроксокарбоната свинца с включениями оксида и хлорида свинца.

Часто в продуктах коррозии присутствует сульфид свинца в виде черно-серых мелкокристаллических образований на поверхности. Сульфид свинца легко образуется на металлической поверхности при воздействии сероводорода. Известное в живописи потемнение свинцовых белил также обусловлено образованием сульфида свинца. На старинных вещах из свинца налет сульфида создает сероватую патину, которая обычно не требует удаления.

Довольно распространенным поражением изделий из свинца является коррозия свинца жирными кислотами и парами уксусной кислоты, образующимися при деструкции масляных красок и лаков, покрытий и клеев на основе ПВА. Коррозионные слои имеют больший объем, чем исходный металл, поэтому форма предмета искажается.

Карбонаты свинца хорошо растворяются в кислотах. Для их удаления применяют 10 %-ю соляную кислоту, в которой предмет выдержива-

Таблица 27. Кислотные электролиты свинцевания

Состав электролита	Режим работы		
Компоненты	Содержание, г/л	Температура электролита, °С	Плотность тока, А/дм²
Электролит 1			
Фтороборат свинца	180–200	15–25	2
Борфтороводородная кислота	40–45		
Желатина или столярный клей	0,5–1,5		
Электролит 2			
Кремнефторид свинца	80–150	15–25	1,0–1,2
Кремнефтороводородная кислота	20–35		
Борная кислота	5–6		
Желатина или столярный клей	0,5–1,0		
Электролит 3			
Свинцовая соль *п*-фенолсульфоновой кислоты	140–200	20–60	0,5–1,0
п-Фенолсульфоновая кислота	20–40		
Желатина или столярный клей	0,5–1,0		
Электролит 4			
Ацетат свинца	75–90	60–70	1,0–1,5
Едкий натр	200		
Тартрат калия-натрия	50		
Канифоль	6		
Электролит 5			
Соль свинца (в пересчете на свинец)	80–100	20–60	0,5–2,0
Едкий натр	140–180		
Глицерин	50–60		

ют до тех пор, пока не прекратится выделение газа. Затем предмет дважды промывают в горячей дистиллированной воде, а потом погружают в теплый 10 %-й раствор ацетата аммония и выдерживают до полного удаления продуктов коррозии. Ацетат аммония растворяет диоксид свинца, нерастворимый в соляной кислоте. По окончании обработки предмет тщательно промывают и сушат.

Для очистки от оксидно-солевых продуктов коррозии эффективен 10 %-й водный раствор динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б).

К свинцу применима электрохимическая и электролитическая обработка, однако она не безопасна для экспонатов, так как свинец легко разрушается в щелочных растворах. Тем не менее, такую обработку рекомендуют для предметов, покрытых плотными слоями продуктов коррозии.

В практике гальванопокрытий в основном используют кислотные электролиты (табл. 27), из которых наиболее широко распространены фтороборатные, фенолсульфоновые и кремнефторидные. Находят применение плюмбитные электролиты, в которых свинец находится в

форме аниона PbO_2^{2-}. Эти электролиты могут работать и в режиме растворения свинца. В этом случае предмет, подлежащий очистке от оксидно-солевых загрязнений, выполняет функцию анода. Особенно пригоден для анодного растворения металлического свинца электролит 5 (см. табл. 26), благодаря образованию глицератов свинца.

Имеется группа щелочных электролитов свинцевания, основой которых являются комплексные соединения свинца – пирофосфат $[Pb(P_2O_7)_2]^{6-}$, тартрат $[Pb(C_4H_4O_6)]^{2-}$, плюмбит PbO_2^{2-}.

6.3.3. БОРЬБА С ОЛОВЯННОЙ ЧУМОЙ, ОЧИСТКА И РЕСТАВРАЦИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ОЛОВА

Наиболее опасным для изделий из олова является полиморфное превращение. При переходе β-модификации в α-модификацию в связи с резким увеличением удельного объема (на 25,6 %) компактный металл рассыпается в серый порошок („серое олово"). Наиболее быстро превращение протекает при –33 °С и резко ускоряется в присутствии зародышей α-олова. Этот процесс получил название „оловянная чума".

В условиях музейного хранения при постоянных положительных температурах оловянная чума развивается достаточно медленно. Визуально заражение олова характеризуется различного размера вздутиями, которые при прикосновении рассыпаются в черно-серый кристаллический порошок. Считают, что кристаллы серого олова заражают при контакте здоровый металл, поэтому экспонаты из олова с подозрением на образование α-модификации необходимо изолировать. Следует избегать даже кратковременных переохлаждений экспонатов, в том числе при перевозках. При своевременном обнаружении оловянная чума может быть остановлена радикальным вмешательством: удалением пораженных мест и дополнением новым металлом.

При отсутствии или незначительных точечных поражениях оловянной чумой изделия из олова очищают от продуктов коррозии и подвергают длительной (4–6 ч) термической обработке погружением в расплавленный парафин (115 – 120 °С).

Корродированные оловянные предметы можно также очистить, обрабатывая поверхность порошком алюминия или цинка, смешанным с концентрированным раствором едкого натра.

Основной способ реставрации изделий из олова – электрохимическое преобразование их поверхности – удаление участков α-олова и локальное или общее электрохимическое осаждение металла.

Олово относится к числу амфотерных элементов и в кислой среде образует соли типа $SnSO_4$, $SnCl_2$, в которых оно двухвалентно. В щелочной среде двухвалентное олово образует станниты, например Na_2SnO_2, а четырехвалентное – станнаты, например Na_2SnO_3. Соответственно электролиты оловянирования делятся на кислотные, в которых олово находится в виде катиона Sn^{2+}, и щелочные, в которых олово входит в состав аниона SnO_3^{2-}. Электролиты на основе аниона SnO_2^{2-} (станниты) не получили развития, так как в них образуются крупнокристаллические осадки.

Сплошные гладкие покрытия из кислотных электролитов могут быть получены только при добавлении в раствор ПАВ и некоторых органических добавок (фенол, крезол). Из кислотных электролитов применяют растворы солей олова серной, соляной, борфтороводородной и сульфаминовой кислот; из щелочных – кроме станнатных также пирофосфатные электролиты.

Для повышения электрической проводимости в электролиты вводят соли, например, в сернокислотный электролит – сульфат натрия. Присутствие в электролите ПАВ и коллоидных веществ (например, желатины) улучшает структуру покрытия и рассеивающую способность электролита, что важно при электрохимическом „обновлении" поверхности сложнопрофилированных изделий.

Наиболее простыми кислотными электролитами оловянирования являются сульфатные (табл. 28), содержащие сульфат олова, серную кислоту и добавки, улучшающие качество покрытий и рассеивающую способность электролита. В качестве добавок широко применяют фенол, крезол, сульфированный крезол, эмульгаторы ОП-7, ОП-10 и др. Для приготовления электролита сульфат олова растворяют в воде, подкисленной серной кислотой, а затем добавляют серную кислоту в раствор до нормы. Отдельно растворяют сульфат натрия и целевые добавки. Растворы фильтруют и соединяют. Блескообразующая добавка Диспрол представляет собой продукт конденсации ацетилацетона с формальдегидом.

Быстрое наращивание металла можно осуществить в фенолсульфоновом электролите оловянирования (см. табл. 28). В электролит вводят органические добавки, способствующие получению более равномерного покрытия и снижению поверхностного натяжения олова в покрытии. Такой добавкой служит, например, бутилфенилфенолсульфонат натрия (Аресκап-100). При указанном в табл. 28 режиме работу можно вести на растворимых оловянных анодах. Таким образом, этот электролит можно применять и для анодного растворения участков α-олова (оловянной чумы).

Перспективными являются фтороборатные электролиты, которые в гальванотехнике широко используются для интенсификации процессов электроосаждения металлов. Для приготовления электролита в раствор хлорида олова при непрерывном помешивании вводят небольшими порциями раствор едкого натра. При этом выпадает осадок гидроксида олова $Sn(OH)_2$, который отделяют от раствора декантацией, промывают и вводят в раствор борфтороводородной кислоты для получения фторобората олова $Sn(BF_4)_2$.

Существует большое число галогенидных электролитов оловянирования (см. табл. 28), содержащие хлор- и фтор-ионы, с которыми олово образует комплексные анионы типа SnF_4^{2-}, $SnF_2Cl_2^{2-}$. В такие электролиты вводят ПАВ – желатину, столярный клей, тетрабутиламмоний, препарат ОС-20, дисульфонафталин и др. Высокая рассеивающая способность галогенидных электролитов позволяет рекомендовать их для покрытия сложнопрофилированных изделий.

Таблица 28. Электролиты оловянирования

Состав электролита		Режим работы	
Компоненты	Содержание, г/л	Температура, °С	Плотность тока, А/дм²
Сульфатные электролиты			
Электролит 1			
Сульфат олова	40–50	15–25	1–2
Серная кислота	50–80		
Сульфат натрия	50–70		
Препарат ОС-20	2–5		
Электролит 2			
Сульфат олова	50–60	15–25	1–5
Серная кислота	100–140		
Синтанол ДС-10	3–5		
Диспрол	8–10		
Электролит 3			
Сульфат олова	45–70	15–25	2–3
Серная кислота	140–180		
Синтанол ДС-10	5–15		
Лимеда	3–10 мл/л		
Формалин, 37%-й	3–6 мл/л		
Фенолсульфоновый электролит			
Фенолсульфоновая кислота	65–70	35–50	30
Сульфат олова (в пересчете на металл)	25–40		
Дигидроксидифенилсульфон	6–10		
Аресkап-100	0,4–1,0		
Фтороборатный электролит			
Фтороборат олова	180–200	18–35	10–
Борфтороводородная кислота	45–60		
Борная кислота	25–30		
Желатина или столярный клей	2–3		
Галогенидные электролиты			
Электролит 1			
Хлорид олова	40–50	20–25	2–3
Фторид натрия	50–60		
Хлорид натрия	5–7		
Соляная кислота	0,5–1,0		
Желатина	1,0		
Электролит 2			
Хлорид олова	75	30–45	До 50
Фторид натрия	35–40		
Хлорид натрия	20–22		
Фторид аммония	35		
Соляная кислота	12–13		
Дисульфонафталин	1,0		
Роданид аммония	0,25		

Продолжение

Состав электролита		Режим работы	
Компоненты	Содержание, г/л	Температура, °С	Плотность тока, А/дм²
	Электролит 3		
Хлорид олова	30–50	25–40	0,5–1,0
Фторид натрия	30–70		
Соляная кислота	2–4		
Желатина	1–2		
	Фосфорсодержащие электролиты		
	Электролит 1		
Хлорид олова	90–100	25–70	6
Пирофосфат калия	520–560	(pH 8 – 8,5)	
Хлорид гидразиния	8–12		
Желатина или столярный клей	2–2,5		
Жидкость Прогресс-2	3–5		
	Электролит 2		
Хлорид олова	110–115	50–60	10
Триполифосфат калия	700–730	(pH 7,8 – 8,5)	
Хлорид аммония	90–95		
Иодид калия	0,5–0,7		
Желатина или столярный клей	7–9		
	Станнатные электролиты		
	Электролит 1		
Станнат натрия	50–100	60–80	1–2
Едкий натр	10–15		
Ацетат натрия	15–20		
	Электролит 2		
Станнат калия	150–165	80–90	6–10
Едкое кали	20–25		

Соли олова реагируют с пирофосфатом и полифосфатом калия с образованием комплексных соединений, на основе которых созданы стабильные электролиты с хорошей рассеивающей способностью (см. табл. 28). Для улучшения качества покрытия в электролиты вводят некоторые органические вещества – декстрин, желатину, β-нафтол и др.; для предотвращения окисления Sn^{2+} в Sn^{4+} – восстановители – гидрохинон, хлорид гидразиния, пирокатехин, резорцин, а также сочетания из двух или трех добавок.

Для приготовления пирофосфатных (или полифосфатных электролитов рассчитанное количество хлорида олова $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в небольшом объеме горячей воды, подкисленной соляной кислотой. Отдельно готовят раствор пирофосфата калия $K_4P_2O_7$. При перемешивании в раствор хлорида олова вливают раствор пирофосфата калия, оса-

док пирофосфата олова $Sn_2P_2O_7$ отделяют декантацией и несколько раз промывают горячей водой для удаления ионов хлора. Влажный осадок растворяют в избытке пирофосфата калия. К подогретому раствору при перемешивании добавляют отдельно приготовленные растворы хлорида гидразиния и гидролизованной желатины (или столярного клея), а затем вводят в него ПАВ (жидкость Прогресс-2 и др.).

Гидролиз желатины (столярного клея). Набухшую в воде желатину (2 г на 70 мл воды) подогревают до кипения, затем добавляют 1,8–2,0 мл концентрированной соляной кислоты на каждые 2 г желатины и кипятят 1,5–2 мин.

Наиболее простыми по составу, но обладающими высокой рассеивающей способностью являются высокощелочные станнатные электролиты (см. табл. 28), которые позволяют не только осаждать металлическое олово на поверхность (катодный процесс), но и растворять его (анодный процесс). Таким образом, электролиты можно применять для обработки локальных участков α-олова (борьба с оловянной чумой). Для этой цели используют загущенные электролиты, для чего в них вводят Na-КМЦ; в качестве катодов применяют оловянную фольгу или прутки. Благодаря высокой рассеивающей способности станнатные электролиты пригодны для покрытия особо рельефных участков экспонатов.

Процесс электрохимического оловянирования можно проводить при комнатной температуре. В этом случае плотность тока следует значительно понизить, что приводит к более медленному осаждению олова.

6.3.4. ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОЛОВЕ И СВИНЦЕ И ИНГИБИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ

Олово и свинец на воздухе постепенно покрываются оксидной пленкой, которая выполняет не столько защитную, сколько декоративную функцию. Наличие матовой пленки на поверхности металла создает трудности при подборе защитных покрытий. Полибутилметакрилатные лаки придают поверхности интенсивный блеск, кремнийорганические лаки имеют пористую структуру, проницаемую для паров воды и агрессивных газов. Целесообразнее всего для получения защитно-декоративных покрытий по этим металлам использовать бинарные и более сложные композиции полимеров. Так, для защиты олова и свинца рекомендуют составы на основе пчелиного и окисленного полиэтиленового восков с добавлением полиэтиленгликолей средней молекулярной массы (ПЭГ 500–1 000) в качестве пластификаторов; композиции на основе акрилатов (ПБМА, БМК-5) или ПВБ с метилфенолсилоксановыми олигомерами (К-9, К-47, К-42 и др.). В эти составы можно вводить ингибиторы коррозии олова и свинца, в частности бензотриазол, который хорошо совмещается с полимерами и восками.

Ингибиторами коррозии олова и свинца могут служить и соли четвертичных аммониевых оснований. Многие из них при нанесении на металл из спирто-водного раствора (например, октадециламмонийхлорид, изопропиламмонийхлорид и др.) образуют сплошной защитный мономолекулярный адсорбционный слой.

Эффективными ингибиторами коррозии для многих цветных металлов, в том числе олова и свинца, являются кремнийорганические соединения, содержащие в цепи атом азота. К таким соединениям относятся аминоалкилсиликоны, аминоалкилалкоксисиликоны, аминоалкилполисилоксаны, полиорганосилазаны. Композии этих веществ с метилфенилсилоксановыми олигомерами позволяют получать на поверхности олова и свинца долговременные защитные покрытия.

6.4. БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Золото и серебро с древнейших времен, а платина с начала XIX столетия являются основными металлами ювелирного творчества. Благодаря нахождению в природе в самородном состоянии, высокой пластичности, неизменности и красоте благородные металлы широко используются в ювелирном деле и в прикладных отраслях. Пластические свойства этих металлов определили характер основных технических способов их обработки, химическая стойкость, возможность восстановления до металла в растворах – получение химических и гальванических покрытий, протекание высокотемпературного взаимодействия с силикатами и сульфидами – создание изделий с эмалью и чернью.

Золото Au – мягкий, ковкий металл желтого цвета с сильным блеском; плотность 19,26 г/см^3, температура плавления 1063 °С, легко поддается ковке и прокатке (можно получать листы толщиной 0,0001 мм).

Золото не растворяется в щелочах, в большинстве неорганических и органических кислотах.

Золото растворяется в смеси кислот соляной и азотной, серной и марганцевой, серной и азотной, а также в горячей селеновой кислоте. Хорошо растворяет золото царская водка – смесь 1 ч. азотной и 3 ч. соляной кислот с образованием при упаривании раствора водорастворимой золотохлороводородной кислоты $HAuCl_3 \cdot 3H_2O$. В присутствии кислорода воздуха золото растворяется в водных растворах цианида калия или натрия с образованием комплексного иона $[Au(CN)_2]^{2-}$. Комплексная цианидная соль золота широко используется для гальванопокрытий металлов золотом.

Золото образует сплавы со многими металлами. Широкое применение в декоративно-прикладном и ювелирном деле получили сплавы с серебром и медью.

Золото легко взаимодействует с ртутью, образуя амальгаму, которая широко применялась для покрытия металлических поверхностей золотом „через огонь".

Серебро Ag – ковкий тягучий блестящий металл белого цвета; плотность 10,49 г/см^3, температура плавления 960,5 °С. По сравнению с другими металлами обладает наивысшей отражательной способностью, легко поддается полировке, ковке, прокатывается в тонкие листы толщиной до 0,00025 мм. Так как серебро – очень мягкий металл, его обычно используют в виде бинарных сплавов с медью, а также вводят в сплавы золота. При комнатной температуре серебро во влажном чистом воздухе адсорбирует кислород с образованием оксидной пленки толщиной до 1,2 нм.

Галогены при комнатной температуре образуют на серебре защитную пленку галогенида, однако поскольку имеет место диффузия ионов серебра из толщи металла к поверхности, толщина пленки галогенида увеличивается. Галогениды серебра растворяются в растворах соответствующих солей щелочных металлов (например, хлорид серебра в растворе хлорида натрия), аммиака, тиосульфатов.

Серебро легко взаимодействует с двухвалентной серой, при этом на поверхности металла образуется темно-серая пленка. Это свойство серебра широко используется для декоративного прокладывания по серебру черни – сплава смеси сульфидов металлов.

Платина Pt – серебристо-белый блестящий ковкий металл, не изменяющийся на воздухе даже при сильном накаливании. Отдельные кислоты на нее не действуют. Платина растворяется в царской водке, но значительно труднее, чем золото; медленно реагирует с горячей концентрированной азотной кислотой и с кипящей серной кислотой.

6.4.1. ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

Золото, серебро, их сплавы, другие драгоценные металлы слабо взаимодействуют с обычными коррозионно-активными компонентами воздуха, земли и водной среды. В сухом и чистом воздухе серебро и его высокопробные сплавы длительное время остаются внешне неизменными. Поверхность серебра постепенно покрывается тонкой оксидной пленкой, которая достаточно хорошо защищает компактный металл. Во влажном воздухе в присутствии даже следовых количеств сульфидной серы происходит достаточно быстрое потускнение серебра, вызванное образованием оксида и сульфида серебра. То же характерно и для низкопробных сплавов золота.

Коррозионные явления в условиях современных промышленно-развитых городов проявляются значительно быстрее и резче, чем это было 50–70 лет назад. Серебряные изделия часто успевают заметно потускнеть еще на пути от производства к потребителю. Серебряные предметы в музеях, хранящиеся даже в закрытых витринах, за несколько лет покрываются темной с радужными переливами пленкой сульфида.

Так как серебряные оклады, кресты, чаши, подсвечники и другие предметы в действующих церквях постоянно подвергались воздействию потоков теплого воздуха от лампад и свечей, то на металле постепенно оседали продукты неполного сгорания воска и лампадного масла, жировые и восковые загрязнения, а нередко и пленки масляных лаков.

Общие загрязнения органической природы, сажа, копоть могут быть удалены с поверхности благородных металлов индивидуальными растворителями (этиловый спирт, уайт-спирит, ацетон, толуол, тетрахлорметан, хладон-113 – растворители приведены по нарастанию активности), их смесями, смывками типа АФТ-1, ВЭПОС и др. Органические растворители применяют в сочетании с некоторыми ПАВ, например, оксидом алкилдиметиламина, лаурилсульфонатом натрия.

Сульфидную пленку с поверхности серебряных изделий можно удалить с помощью растворов, содержащих тиомочевину, например, раствора следующего состава, г:

Тиомочевина	80–85
Ортофосфорная кислота	10–20
Этиловый спирт	60–65
Эмульгатор ОП-7 (или ОП-10)	5–10
Вода	До 1 л

Вначале в воде растворяют тиомочевину, затем эмульгатор ОП-7, а затем ортофосфорную кислоту; последним вводят этиловый спирт. Серебряные изделия обрабатывают в этом растворе, а после снятия сульфидной пленки тщательно промывают водой и сушат.

В практике ювелирного дела при изготовлении изделий часто пользуются так называемым „отбеливанием" серебряно-медных сплавов. Процесс отбеливания состоит из двух операций. Серебряные изделия подвергают окислительному обжигу при комнатной температуре около 600 °С до появления на поверхности слоя оксидов меди, охлаждают и погружают в травильный раствор. Травильный раствор приготовляют растворением серной кислоты в холодной воде, причем, если пользуются холодным травильным раствором, то концентрация кислоты может быть доведена до 10%, если же травление проводят в растворе, нагретом до 60 °С, то можно пользоваться более разбавленным (2–5%-м) раствором серной кислоты. В ходе обработки в растворе серной кислоты поверхность серебряного предмета осветляется, так как оксиды меди растворяются, а поверхность серебряного сплава обогащается серебром.

При неоднократных прокаливаниях и охлаждениях может происходить изменение структуры металла. В этих случаях лучше проводить процесс отбеливания без предварительного обжига в 10%-м растворе серной кислоты с добавкой солей-окислителей, например перманганата калия $KMnO_4$, или в 10%-м растворе гидросульфата калия $KHSO_4$. В качестве соли-окислителя можно вводить в раствор дихромат калия $K_2Cr_2O_7$, но при этом возможно незначительное пожелтение поверхности серебра. Наиболее эффективным окислителем является персульфат калия $K_2S_2O_8$, который обеспечивает высокую скорость растворения оксидно-сульфидной пленки и получение высокой чистоты поверхности серебра и его сплавов.

Музейные экспонаты и ювелирные изделия с эмалью, камнями нельзя обрабатывать в кислотах, поэтому для удаления с их поверхности оксидов меди и сульфида серебра используют методы механической очистки (с применением различных абразивов) или химической очистки.

Для очистки потускневших изделий из серебра и его сплавов применяют цианидные растворы, концентрированные растворы тиосульфата натрия, разбавленные растворы гидроксидов щелочных металлов и аммиака, растворы динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты – трилона Б.

Простейшим способом является очистка серебра с помощью кашицы из мела в водном растворе аммиака. Тампоном этот состав наносят на поверхность изделия, растирают и после высыхания удаляют волосяной щеткой, кистью или мягкой тканью. При этом происходит растворение сульфида серебра. Мел является абразивом, и после такой обработки может несколько нарушиться полировка поверхности изделия. Поэтому применять меловой состав в реставрации следует с осторожностью.

Старинным и очень эффективным средством очистки поверхности серебра является 10%-й раствор цианида калия, в который погружают на серебряной или латунной проволоке очищаемые серебряные изделия. После обработки изделия тщательно промывают сначала в растворе щелочи, а затем в проточной воде.

В аналогичных условиях в цианидном растворе можно проводить очистку и золотых изделий.

Цианидный способ очистки золота и серебра может быть усовершенствован. На скорость очистки и качество получаемой поверхности золотых и серебряных изделий благотворно влияет введение в рабочий раствор окислителей – хлора, иода, пероксида водорода, кислорода. Наиболее эффективным окислителем является персульфат калия $K_2S_2O_8$, который обеспечивает большую скорость процесса очистки и достижение высокой чистоты поверхности золота, серебра и их сплавов.

Применение цианидного способа очистки поверхности благородных металлов ограничивается чрезвычайной ядовитостью всех цианидов и содержащих их промывных вод. В настоящее время цианиды заменяют роданидами. Применяют концентрированные и 10%-е растворы роданида калия или аммония.

Специфическим реактивом для очистки поверхности серебра от оксидно-сульфидных и хлоридных образований является тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$. Влажную соль наносят на очищаемую поверхность и через некоторое время удаляют кистью или мягкой тканью, а изделие промывают и высушивают. Для придания изделию прежнего декоративного вида его обрабатывают далее мягкой тканью с мелкозернистым оксидом магния.

Особенно эффективны для очистки серебряных и золотых изделий от оксидных и сульфидных пленок растворы трилона Б – динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты. 10%-й водный раствор трилона Б имеет нейтральную реакцию, поэтому компактный металл он растворяет в десятки раз медленнее, чем сульфиды и оксиды серебра. Растворы трилона Б нетоксичны, хорошо совмещаются с водорастворимыми ПАВ, поэтому кроме оксидно-солевых загрязнений удаляют также и органические загрязнения. Подобное действие оказывают также 15%-й раствор лимонной кислоты, аммиачный раствор тиогликолевой кислоты

Многие составы для очистки серебра содержат тиомочевину, часто в смеси с кислотами. Так, рекомендовано средство следующего состава, %:

Тиомочевина	8
Соляная кислота	5
ПАВ	0,5

Для предотвращения повторного образования в процессе очистки сульфида на поверхности серебра через раствор следует продувать воздух.

Неравномерно окрашенные сульфидные пленки с поверхности серебряных изделий можно удалить их промывкой в водном растворе тиомочевины, эмульгатора ОП-7 или ОП-10 и этилового спирта. Вначале в воде растворяют тиомочевину, затем эмульгатор и последним вводят этиловый спирт.

Разработаны составы на основе тиомочевины и фосфорной кислоты. Так, промышленностью выпускается препарат Аметисто, успешно применяемый в музейной практике для очистки изделий из серебра.

Описанные выше составы для очистки поверхности серебра являются водными растворами. При обработке сложнопрофилированных поверхностей экспонатов из серебра удаление остатков растворов из углублений затруднительно, а в случае, если пластинки серебра закреплены на поверхности дерева или ткани, их вообще нельзя обрабатывать водными растворами. Поэтому применяют очищающие составы на полимерной пленкообразующей основе – водные растворы или водоразбавляемые дисперсии ПВС, ПВА, сополимеров дибутилмалеината с винилацетатом, сополимеров винилхлорида и винилиденхлорида, синтетического каучука, Na-КМЦ с добавлением небольших количеств ПАВ. В зависимости от полимера в эти составы можно вводить и различные специфические добавки. Так, в латексы на основе синтетического каучука или ПВА можно вводить фосфорную кислоту и тиомочевину, причем дисперсная система при этом не разрушается. Находит применение, например, композиция, содержащая латекс ПВА или каучука СКС-30, тиомочевину, ортофосфорную кислоту, глицерин и воду. Состав, включающий латекс ПВА или каучука СКС-30, едкое кали, синтанол ДС-10, глицерин и воду, эффективен для удаления воско-жировых загрязнений, копоти и сажи. Глицерин добавляется для снижения адгезии образующейся пленки полимера к поверхности очищаемого изделия.

Для каждого из латексных составов существует оптимальное соотношение компонентов. Если уменьшать содержание добавок, то процесс очистки замедляется, затрудняется удаление образующейся пленки. При увеличении содержания добавок выше определенного предела теряется прочность пленки или происходит коагуляция латекса. Очень существенна роль воды в подобных составах: кислоты, комплексообразующие соединения, ПАВ взаимодействуют с загрязнениями и оксидно-солевыми пленками только в присутствии воды. При испарении воды, сопровождающимся образованием пленки, воздействие очищающего средства на поверхность прекращается, что позволяет в определенных пределах регулировать продолжительность воздействия.

Очищенные поверхности серебра и особенно его низкопробных сплавов необходимо защитить от воздействия агрессивных компонентов атмосферы. Для этой цели рекомендуются различные аминоалкил (алкокси) силиконы, которые работают в кислых, щелочных и нейтральных средах и в воздушной среде. Серебряные изделия окунают в 0,05–0,1 %-й спиртовый раствор или наносят этот раствор распылением, после чего высушивают.

Хорошим ингибитором коррозии серебра является бензотриазол. Его применяют в виде спиртового раствора индивидуально или, что более эффективно, в сочетании с тетраэтоксисиланом и метилфенилсилоксановым олигомером. Очищенные серебряные изделия обрабатывают в таком растворе. При этом образуется пленка, обладающая хорошими защитными и механическими характеристиками.

Существуют специфические методы очистки и восстановления полировки на изделиях из золота, в том числе ажурных и изготовленных из тонкой фольги. Так, находит применение электрохимический процесс анодного полирования золотых изделий. Изделия при комнатной температуре погружают в раствор, содержащий 90 г тиомочевины и 10 мл концентрированной серной кислоты в 1 л воды, и подключают к аноду через титановые подвески, в качестве катодов используют листовой титан. При плотности тока 3–5 А/дм^2 обработка длится 3–5 мин. При этом практически все загрязнения удаляются с поверхности сложнопрофилированного изделия. По завершении процесса изделия промывают водой, депассивируют в растворе пероксида водорода, подкисленном серной кислотой, вновь промывают водой и сушат.

Особые сложности возникают при реставрации археологического серебра. В древние времена широко использовали следующие сплавы серебра: Ag – Cu, Ag – Pb и Ag – Pb – Cu с содержанием 1–6 % меди и 0,01–1,6 % свинца. Такие сплавы наряду с обычной хлоридной коррозией с образованием на поверхности хлорида серебра претерпевают естественное старение с потерей пластичности. Восстановить пластичность металла можно путем отжига сплавов при температурах, которые зависят от состава сплава и наличия на его поверхности новообразований. Если с поверхности полностью удален хлорид серебра, то отжиг в атмосфере аргона бинарного сплава Ag – Cu проводят при температуре не выше 700 °С в течение 1–2 ч. При наличии на поверхности металла хлорида серебра, а также при содержании в сплаве свинца отжиг осуществляется при более низких температурах, так как хлорид серебра плавится при 455 °С, а сплавы, содержащие более 1,5 % свинца, – при 300 °С. Таким образом, перед восстановлением пластичности археологического серебра путем нагревания необходимо провести качественный и количественный анализ состава серебряного сплава.

6.4.2. ПАЙКА ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

При реставрации изделий из золота и серебра одним из способов соединения фрагментов является пайка. В древности соединение фрагментов изделий осуществляли через амальгаму соответствующего металла. При

Таблица 29. Состав и свойства припоев на основе серебра и золота

Проба припоя	Содержание компонентов, %						Температура начала плавления, °С	Температура полного расплавления, °С
	Ag	Au	Cu	Zn	Cd	Ni		
Припои для серебра								
ПСр 80	80	–	12,4	7,6	–	–	780	800
ПСр 70	70	–	26,4	3,6	–	–	745	765
ПСр 60	60	–	24,8	15,2	–	–	700	720
ПСр 50	50	–	50	–	–	–	779	850
ПСр 50К	50	–	16	16	18	–	650	670
ПСр 25	25	–	40	35	–	–	745	775
ПСр 10	10	–	53	37	–	–	815	850
Припои для золота желтого цвета								
ПЗл 375	37,5	37,5	25,0	–	–	–	840	860
	28,5	37,5	30,0	4,0	–	–	800	820
	11,0	37,5	43,0	8,5	–	–	820	840
ПЗл 500	30,0	50,0	20,0	–	–	–	840	860
	25,0	50,0	18,7	6,3	–	–	800	820
	20,0	50,0	20,0	–	10,0	–	760	780
	25,0	50,0	16,0	1,6	7,4	–	720	740
ПЗл 583	18,0	58,3	15,0	–	8,4	–	800	820
	16,0	58,3	20,6	4,6	–	–	820	840
	12,5	58,3	26,2	3,0	10,0	–	760	780
ПЗл 750	3,0	75,0	10,0	–	12,0	–	720	740
	6,2	75,0	10,4	1,5	6,9	–	740	760
	9,5	75,0	9,5	6,0	–	–	760	780
Припои для золота белого цвета								
ПЗл 583	25–23	58,3	–	–	16–18	–	1100	1100
	32–23	58,3	2,6	–	8–12	–	900	1000
	–	58,3	23,5	6,0	–	12,2	850	900
	14,7	58,3	11,0	8,0	–	8,0	840	860
ПЗл 750	13,0	75,0	–	–	12,0	–	900	1100
	10,5	75,0	4,5	–	10,0	–	800	1000
	–	75,0	10,0	4,5	–	10,5	840	880
	7,0	75,0	6,0	8,0	–	4,0	780	820

осторожном нагревании в этом случае образуется единая структура металла. Трудно ожидать возрождения этого способа из-за высокой токсичности паров ртути, но считают, что именно в этой технологии скрыт секрет изготовления изделий с разнообразными накладными украшениями (например, зернью).

Для изделий из золота и серебра рекомендуют специальные ювелирные припои (табл. 29), содержащие золото или серебро в качестве основы и присадки ряда металлов (мель, цинк, кадмий, олово) для придания припоям различных технологических свойств.

Изделия из золота могут иметь при равной пробе различный цвет, поэтому для их реставрации применяют припои желтого и белого цветов (см. табл. 29).

Для реставрационных целей особенно интересны низкотемпературные припои на основе галлия. Галлий позволяет создавать припои, по составу близкие к золотым сплавам 583-й, 375-й и 750-й пробы с температурами плавления от 450 до 650 °С в зависимости от соотношения компонентов и легирующих добавок. Кроме галлия и золота в состав таких припоев входят медь, серебро, никель, индий, олово. Все припои на основе галлия при затвердевании расширяются, что обеспечивает хорошее заполнение припоем трещин.

Универсальным флюсом для пайки золота и серебра является паста из смеси буры с борной кислотой (1 : 1). Для приготовления флюса равные части буры и борной кислоты растворяют в дистиллированной воде и кипятят до выпадения твердой фазы. Полученную смесь растирают до образования тонкой однородной массы, которая и служит флюсом.

Кроме обычных методов пайки с нагреванием изделий или мест пайки пламенем горелки, разработаны методы пайки в электропечи при равномерном нагревании в атмосфере инертного газа (азот) или восстановительном пламени.

Для пайки изделий из золота, серебра, меди и сплавов на их основе применяют термореактивные припои, которые представляют собой механические смеси тонких порошков цинка (60–70%), обезвоженной борной кислоты (11–15%), меди (0,2–15%) и красного фосфора (3–6%). При нагревании участка пайки восстановительным пламенем происходит экзотермическая реакция, при которой цинк взаимодействует с металлом с образованием более легкоплавкого, чем основной металл, сплава, играющего роль припоя. Этот припой хорошо смачивает поверхность металла и затекает, затягивается в узкие щели и трещины.

6.4.3. ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ИЗМЕНЕНИЕ ЦВЕТА ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЗОЛОТА

Изделия из низкопробных сплавов золота заметно меняют свой цвет после длительного пребывания в земле и морской воде. В меньшей степени изменяется цвет поверхности изделий из высокопробных сплавов золото – медь. Изменение цвета может быть неравномерным, в этом случае изделия подвергают специальной обработке для придания поверхности естественного, присущего данному сплаву цвета.

При прокаливании обычных тройных сплавов золота окисляется на поверхности только медь, тогда как оба благородных металла – золото и серебро – остаются неизменными. При погружении такого изделия в травильный раствор серной кислоты оксиды меди растворяются, поверхностный слой обедняется медью и обогащается золотом и серебром, что придает поверхности зеленовато-серый оттенок. Чтобы после травления цвет поверхности изделия стал близким к нормальному цвету сплава, травильный раствор должен растворять наряду с оксидами меди и серебро. Такому требованию отвечает 50%-я серная кислота при температуре около 80 °С.

Согласно методу так называемого „желтого кипячения", при котором с поверхности удаляются окисленные слои меди и серебра, изделия обрабатывают в горячем растворе, состоящем из серной кислоты, азотной кислоты и воды в объемном соотношении 1 : 1 : 2.

При кипячении изделий в соляной кислоте или разбавленной царской водке можно также получить насыщенную желтую окраску поверхности, особенно в случае высокопробных сплавов. Недостатком этого метода является возможность появления на поверхности изделия пятен из-за осаждения хлорида серебра. Так как соляная кислота ускоряет коррозию поверхности изделий, находящихся в напряженном состоянии, в ней нельзя обрабатывать сильнодеформированные в холодном состоянии изделия из золотых сплавов. Такие изделия следует предварительно подвергать обжигу.

Для того чтобы получить на поверхности сплава оттенки чистого золота, недостаточно одного травления, необходимо еще и окрашивание. При этом нужно учитывать, что сплавы с высоким содержанием золота окрашиваются лучше, чем низкопробные сплавы, а сплавы красного цвета лучше, чем бледно-желтые или зеленовато-желтые.

Для сплавов с содержанием золота 50–80% хорошие результаты дает следующий метод. 115 г хлорида натрия NaCl смешивают с 250 г калийной селитры (нитрата калия) KNO_3 и растирают в ступке. Смесь высыпают в фарфоровый сосуд и добавляют 150 мл воды. При непрерывном перемешивании раствор нагревают до кипения и добавляют к нему 170 г соляной кислоты. Готовую смесь кипятят в течение 1 мин. Тщательно обезжиренное и промытое изделие протравливают в 50%-й серной кислоте для придания поверхности желтого цвета. После этого изделие, подвешенное на тонкой проволоке, слегка нагревают и погружают в кипящий красильный раствор на 3–4 мин. Красящее действие раствора обусловлено образованием хлорида нитрозила NOCl и свободного хлора, которые эффективны в момент возникновения.

6.4.4. ЧЕРНЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

Полированное серебро невозможно сохранить долгое время чистым, так как сплавы серебра на воздухе покрываются темным слоем сульфидов серебра и меди, а также оксидом меди. Матовая поверхность изделий также быстро темнеет, поэтому красивые цветовые эффекты реставрированных серебряных изделий быстро исчезают.

Иначе обстоит дело с сульфидированными (черненными) поверхностями серебра: уже при реставрации им придается такой вид, который они получили бы в процессе эксплуатации.

Покрытие серебра тонким регулируемым слоем сульфидов – чернение* осуществляют с помощью серной печени, сульфидов калия, аммония. Основой большинства составов для чернения серебра служит серная

---

* В реставрационной практике для этого процесса часто используют термин „оксидирование", не отражающий химической сущности процесса.

печень. Для приготовления серной печени равные количества карбоната калия (поташа) и серы при непрерывном перемешивании медленно нагревают на воздухе до получения вязкой коричневой массы, которую разбавляют водой:

$$4K_2CO_3 + 6S + O_2 \longrightarrow 2K_2S + 2K_2S_2O_3 + 4CO_2.$$

Так как сульфид калия легко присоединяет серу, то в результате получается полисульфид калия:

$$K_2S + (n-1)S \longrightarrow K_2S_n.$$

Таким образом, серная печень является смесью полисульфидов калия с тиосульфатом калия $K_2S_2O_3$. Серную печень следует хранить в закрытом сосуде, так как сульфиды окисляются кислородом воздуха:

$$K_2S + 2O_2 \longrightarrow K_2SO_4.$$

Если при приготовлении серной печени вместо поташа сплавлять с серой соду (карбонат натрия), то на поверхности серебра, обработанной таким препаратом, будут образовываться светло-серые пленки.

Чернение изделий из серебра (или их отдельных частей) может быть выполнено в одном из растворов следующего состава, г:

	I	II	III	IV
Серная печень	15–30	10	15	–
Карбонат аммония	–	20	–	10
Хлорид аммония	–	–	40	–
Сульфид калия	–	–	–	25
Вода	До объема раствора 1 л			

Добавление в раствор нескольких капель аммиака способствует получению более равномерного цвета покрытия.

Если на серебряных изделиях требуется получить глубокие бархатисто-черные тона, изделия предварительно необходимо подвергнуть амальгамированию в растворе нитрата ртути.

Для чернения изделий, покрытых серебром гальваническим или химическим способом, можно использовать те же оксидирующие растворы, что и для массивного серебра, но с более низким (в 2–3 раза) содержанием реагентов.

Чернение изделий из серебра гальваническим способом осуществляется в слабых растворах (0,1–0,5 г/л) серной печени или сульфида аммония. Серебряные изделия загружают в ванну с электролитом и подключают к аноду, катодом служит платиновая проволока. Процесс проводят при температуре 18–22 °С, напряжении на электродах 1–5 В и плотности тока 0,01–0,02 А/дм^2. Окрашивание изделий в различные тона черного цвета происходит медленно, что позволяет контролировать ход процесса.

При химическом чернении обезжиренные изделия погружают на 5–15 мин в один из указанных выше растворов, нагретый до 60–70 °С. Для местного чернения (восстановления оксидированной поверхности отдельных участков) раствор наносят кисточкой на подогретое изделие.

Получаемые цвет и оттенки зависят от состава и температуры раствора и продолжительности выдерживания в нем изделия.

Различные добавки к растворам серной печени позволяют варьировать оттенки сульфидной пленки на серебряных изделиях. Так, для получения плотной и ровной пленки бархатисто-черного цвета в раствор серной печени добавляют несколько капель раствора селенистой кислоты H_2SeO_3 для получения оттенков коричнево-черного цвета – иодид калия.

Мягкую коричневую окраску поверхности серебра получают в растворе, состоящем из 10 г сульфата меди, 5 мл 25%-го раствора аммиака и 100 г уксусной кислоты. Теплую черную окраску дает состоящий из 20 г сульфата меди, 10 г нитрата аммония, 20 мл 25%-го раствора аммиака и 100 г уксусной кислоты. Хотя именно такая рецептура этих растворов приводится во многих справочниках, раствор аммиака в них может быть заменен ацетатом аммония.

Коричнево-серый цвет поверхности достигается при обработке серебряных изделий последовательно в нескольких растворах. Обезжиренное и тщательно промытое изделие вначале погружают в концентрированный раствор хлорида железа $FeCl_3$, при этом на поверхности серебра образуется слой хлорида серебра. Затем изделие ополаскивают водой и на 1–2 мин погружают в 2–3%-й раствор едкого натра. При этом хлорид серебра частично переходит в гидроксид серебра, который, разлагаясь, образует мелкодисперсное серебро, окрашивающее поверхность в коричнево-серые тона.

Погружение серебряных изделий в кипящий раствор, состоящий из 30 мл концентрированной соляной кислоты, 10 г иодида калия и 10 мл воды (иодид калия растворяют в горячей воде и этот раствор вливают в соляную кислоту), придает им зеленовато-серый оттенок.

В результате чернения на поверхности изделий из серебра образуется стойкая защитная пленка, которая не разрушается водой и слабыми растворами кислот. Черненые изделия после промывки в воде и сушки обрабатывают мягкими латунными крацовочными щетками, после чего изделия приобретают красивый блеск. Участки, которые должны быть высветлены, освобождают от слоя сульфида легким полированием выступающих частей рельефа, протирая их мягкой тканью с венской известью.

Обработка золотых изделий в сульфидных растворах, используемых для чернения серебра, не приводит к получению окрашенных пленок на поверхности. Пленки черного цвета на золотом рельефном изображении можно получить только способом электролитического золочения в цианистом электролите с добавлением окислителей, например 0,5 г/л дихромата калия. Процесс электроосаждения золота проводят при температуре 60–70 °С и плотности тока 0,1–0,3 А/дм^2 в течение 5–10 мин. В результате на всей поверхности изделия образуется пленка черного цвета. С выпуклых частей рельефа пленку можно удалить полированием, чернь остается только в углублениях рельефа.

Если процесс чернения прошел недостаточно полно или на изделии появились пятна, то сульфидную пленку можно снять в 10%-м растворе трилона Б.

6.4.5. ЧЕРНЬ И ЕЕ РЕСТАВРАЦИЯ

Одним из древнейших декоративных покрытий на ювелирных изделиях из серебра является чернь. Чернь представляет собой сплав сульфидов серебра, меди и свинца черного цвета с оттенками от серого до бархатисто-черного. Гравированный, чеканный или тисненный на серебре рисунок заполняют порошком такого сплава и нагревают изделие до расплавления сплава. Сплав растекается и заполняет все углубления рисунка. Химическое взаимодействие компонентов сплава с металлом изделия обеспечивает высокую прочность сцепления черни с серебром.

В состав черни иногда вводят висмут, олово; в качестве флюсов применяют буру (тетраборат натрия), хлорид аммония. Существует много видов черни, различающихся по составу, цвету и блеску. Ниже приведены некоторые рецептуры черни, ч. (масс.):

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Серебро	3	2	2	1	1	1	1	9
Медь	1	4,5	5	2	5	4,5	2	1
Свинец	–	4,5	3	3	7	7,5	1,4	1
Висмут	–	–	–	–	–	–	–	1
Сера	3	24	24	12	24	37,5	10,7	30
Бура	–	1	1	1	4	–	1	–
Хлорид аммония	–	–	–	–	–	1,2	–	–

Известно несколько способов приготовления черни.

1. В тигле расплавляют необходимые количества серебра и меди. Затем в расплав вводят свинец и буру. После удаления шлака в расплав небольшими порциями добавляют серу. Сплав размешивают деревянной или керамической мешалкой и выливают в чугунную изложницу. Остывшую чернь дробят и повторно переплавляют с добавлением серы и буры. Многократная (3–4 раза) переплавка черни улучшает ее качество, делает ее более однородной.

2. В тигле готовят сплав меди с серебром. Прибавляют свинец и после тщательного перемешивания расплав выливают в тигель с расплавленной или холодной дробленой серой, которую берут в количестве, в 1,5 раза превышающем необходимое для полного связывания металлов в сульфиды. По завершении реакции смесь выливают в железную изложницу, дробят и вновь переплавляют без добавления серы.

3. В настоящее время чаще всего применяют следующую методику. Предварительно синтезируют сульфиды отдельных металлов. Для приготовления сульфида меди берут 800 г меди и 250 г серы, для приготовления сульфида серебра – 870 г серебра и 160 г серы, для приготовления сульфида свинца – 870 г свинца и 170 г серы. Каждый из металлов (стружка), смешав с серой (черенковой), загружают в отдельный предварительно прокаленный графито-шамотовый тигель, который устанавливают в холодный муфель и медленно нагревают до 350 °С. При этом происходит взаимодействие металлов с серой, которое завершается через 2,5–3 ч. Полученные сульфиды металлов дробят и смешивают в следующем соотношении: 46,66 % CuS, 11,12 % Ag_2S, 42,22 % PbS. Смесь сульфидов переплавляют под слоем древесного угля с добавлением в ходе плавки 285 г хлорида аммония на 1000 г черни. Данный состав считается оптимальным для получения глубокого черного цвета.

Изделия, покрываемые чернью, должны иметь четкий гравированный или тисненный рисунок, в который прокладывается чернь, и тща-

тельно зачищенную и отполированную поверхность, чтобы не возникли случайные точки и черточки. Перед прокладыванием черни края изделий, на которых нет рисунки с чернью, обкладывают огнеупорной глиной, размешанной в воде. Глина предохраняет места пайки от выгорания припоя, не дает черни расплываться и предохраняет поверхность изделия от окисления.

Для прокладывания черни тонко размолотый порошок черни замешивают в растворе одного из флюсов – буры, поташа, хлорида аммония или натрия – до сметанообразного состояния. Кашицу накладывают на участки, подлежащие чернению, удаляют избыток воды, просушивают и нагревают изделие в муфеле при 300–400 °С до полного расплавления черни. Затем чернь опиливают, шлифуют и полируют.

При восстановлении позолоты на изделиях с чернью следует помнить, что чернь электропроводима, поэтому необходимо перед гальваническим золочением участки поверхности, покрытые чернью, изолировать защитным лаком, который после золочения снимают.

Чернь на золоте и его сплавах из-за отсутствия прочного химического соединения серы с золотом не прокладывается, а если прокладывается, то или на подслой серебра, или в углубления, имеющие в сечении конфигурацию ласточкина хвоста. Для создания химически связанной с поверхностью золота черни в последнюю вводят легирующие присадки – селен или теллур в виде свободных металлов либо селенидов или теллуридов – соединений селена или теллура с металлами, которые обычно входят в состав черни (серебром, медью, свинцом). Для приготовления такой черни к порошку стандартной черни для серебра прибавляют 5–30% легирующей присадки. Смесь переплавляют при температуре 400- 450 °С, остужают, дробят и размалывают в порошок. Прокладывание черни по золоту осуществляется так же, как и на серебряных изделиях.

6.4.6. ЗАЩИТА ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ОТ ПОТУСКНЕНИЯ

По способу применения все защитные препараты могут быть разделены на две группы: средства для пропитки упаковочных материалов (предохранение от атмосферных воздействий при хранении и перевозках) и средства для создания на поверхности экспонатов из золота и серебра защитной пленки. К первой группе относятся, например, ацетаты тяжелых металлов – меди, кадмия, цинка, свинца. Растворами этих солей смачивают упаковочные материалы, в которые заворачивают изделия, или материал, предназначенный для обивки витрин.

Для защиты от действия серы на серебро и его сплавы, а также на медные сплавы, широко применяют различные серу- и азотсодержащие органические соединения. Простейшим серусодержащим ингибитором коррозии серебра является тиомочевина $(NH_2)_2CS$. Серебряные изделия, обработанные водным или спиртовым раствором тиомочевины, обладают высокой стойкостью к кислотной коррозии.

К азотсодержащим органическим ингибиторам для серебра и меди относится, например, 1,2,3-бензотриазол, спирто-водные растворы которого успешно используются для защиты изделий из этих металлов от потускнения. Можно применять 1,2,3-бензотриазол и для защиты низкопробных сплавов золота. Находит применение N,N-гексаметиленбензамид (гексамид), выпускаемый промышленностью под названием препарат Г-2 (ГНБ-2). Гексамид нерастворим в воде, но довольно хорошо растворяется в этиловом спирте (0,45 г/мл), ацетоне, диэтиловом эфире. Спиртовым раствором препарата Г-2 пропитывают упаковочные материалы, а также наносят его на поверхность изделий из серебра, меди, никеля и других металлов для защиты их поверхности от потускнения.

В последние годы в качестве ингибиторов коррозии серебра и меди предложены кремнийорганические амины, образующие на поверхности серебряных изделий прочную прозрачную пленку. К таким соединениям относятся аминоалкилсиликоны, например триметилсилилметилдиэтиламмоний. Раствор этого вещества либо наносят на поверхность серебряного или медного изделия, либо погружают изделия в 0,05–0,1 %-й спиртовый раствор, либо распыляют этот раствор на поверхности изделия. После нанесения раствора изделия сушат на открытом воздухе или в сушильном шкафу. Защитная пленка эффективна уже при толщине 0,1 мкм. Она надежно защищает серебряные и медные изделия от потускнения как в воздушной среде, так и в слабокислых или слабощелочных растворах. Благодаря высокой защитной способности и механической прочности кремнийорганических лаковых пленок подобные кремнийорганические ингибиторы весьма перспективны.

Один из эффективных способов защиты серебра от потускнения – создание на поверхности искусственной пассивной пленки – пассивирование. Серебряные изделия выдерживают в 10%-м водном растворе дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ в течение 10–15 с, затем тщательно промывают и сушат в струе теплого воздуха. Пассивирующая обработка в щелочных или кислых растворах, содержащих анион хромовой кислоты, методом погружения или электролитическим методом приводит к образованию тонких прозрачных пленок, обладающих незначительной механической прочностью. При этом цвет и блеск поверхности почти не изменяются.

Иногда при такой обработке на поверхности даже после тщательной промывки появляются желтоватые пятна, что связано обычно с неравномерным смачиванием поверхности. Чтобы избежать этого, можно применять для обработки музейных экспонатов, ювелирных изделий, столового серебра пассивирующий раствор следующего состава, г/л:

Хромовый ангидрид CrO_3	0,5–1,5
Эмульгатор ОП-7 или ОП-10	5–7

Серебряные изделия выдерживают в этом растворе при температуре до 100 °С (т.е. до начала кипения) в течение 10–15 мин, после чего тщательно промывают в проточной воде, а затем ополаскивают дистиллированной водой. В результате такой обработки одновременно достигается

очистка (обезжиривание) изделий и их пассивирование. В отличие от других хроматных растворов для обработки серебра раствор с хромовым ангидридом и моющим средством ОП-7 не меняет цвета серебра как в гальванопокрытиях, так и в компактных (литых, штампованных и т. д.) изделиях.

Все перечисленные средства можно применять и для изделий из золотых сплавов невысоких проб.

6.5. ЗОЛОЧЕНИЕ И СЕРЕБРЕНИЕ

Покрытие тончайшим листовым золотом в архитектуре, прикладном искусстве художники, мастера применяли как особое средство украшения. Ценность металлического золота и невозможность применения его в больших массивных предметах способствовали созданию технологии его имитации чаще всего в результате покрытия поверхности древесины, металла, гипса, кости, кожи, тканей, бумаги, камня тонкими пластинами драгоценного металла. В гробницах фараонов находят деревянные предметы, покрытые достаточно толстыми листами золота. Постепенно технология совершенствовалась, и сейчас для позолотных работ используют тончайшие полупрозрачные листки золота.

Вызолоченные предметы только тогда создают ощущение красоты массивного золота, когда оно проложено по идеально подготовленной твердой основе. Для придания позолоте необходимых декоративных качеств ее подвергают поверхностной обработке, в частности покрывают различными лаками. Кроме чистого золота для золочения с целью достижения определенных цветовых эффектов используют зеленое золото (сплав золота с серебром), красное золото (сплав с медью), иногда к золоту добавляют белое или черненое серебро, красную или патинированную (оливково-зеленую) медь, стараясь при реставрации максимально приблизиться к изначальному (авторскому) облику предмета.

6.5.1. ТРАДИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Золочение (серебрение) – способ декоративной отделки дерева, металла, гипса и многих других материалов – является достаточно сложным технологическим процессом, включающим следующие операции: подготовка поверхности, нанесение специального грунта (левкаса) и клеевых составов, прокладывание золота (серебра, потали), декоративная отделка.

Левкас – тонкодисперсная пластичная масса, состоящая из клея с мелом и каолином, иногда с добавлением для твердости мраморной

пудры или тонкомолотого шпата. Цветной левкас получают введением в его состав пигментов.

Для приготовления левкаса традиционным способом в 20%-й раствор плиточного столярного клея или 16%-й раствор мездрового клея, подогретого на водяной бане до 50 °С, постепенно вводят наполнитель, просеивая его через мелкое сито, в количестве около 1,5 кг на 1 л клеевого раствора.

Перед золочением лепных украшений для восстановления утрат позолотчики пользуются мастикой, приготовленной из столярного клея, порошкового мела, олифы, канифоли и тонкоизмельченной бумажной массы.

Для металла грунт готовят, растирая свинцовый сурик на старой загустевшей олифе, несколько разбавленной скипидаром.

Можно приготовить грунт из мела, затворяя 1,5 кг мела в 1 л 10%-го водного раствора ПВС.

В зависимости от связующего состава для закрепления фольги различают золочение клеевое (клей или полимент) и масляное (гульфарба или лак мордан). При клеевом золочении можно получить покрытие с разной степенью блеска — от зеркального до полуматового, с различными оттенками цвета. При масляном золочении покрытие отличается большей прочностью и водостойкостью, но оно темнее и однообразнее по цвету и блеску. Клеевое золочение применяют для внутренних работ, масляное — для наружных.

Клеевое золочение выполняют только по клеевому левкасу. В качестве клея используют осетровый или желатиновый клей либо сок чеснока. Нанесенный на левкас слой клея высушивают, а затем, смачивая участок поверхности водным раствором этилового спирта, накладывают листки золота, аккуратно притирая их тампоном.

Полимент — связующий состав в виде пасты, полученной смешением осажденного болюса (железистая глина из Армении) или другой жирной глины с пчелиным воском, свиным жиром, мылом и некоторыми другими веществами. Глину предварительно замачивают, тонко растирают, подогревают на водяной бане и тщательно перемешивают с постепенно добавляемой теплой массой следующего состава, ч. (масс.):

Глина	100	Свиной жир	0,5
Детское мыло	2	Спермацет	0,5
Пчелиный воск	1		

Перед применением полимент растирают курантом на каменной плите и разбавляют „разводом". Для приготовления развода яичные белки сбивают с водой (1 : 4 по объему) и выдерживают в течение нескольких суток в теплом месте до сильного протухания. Полимент наносят на поверхность кистью. Каждый слой после высушивания протирают суконкой. Листки золота накладывают на поверхность полимента, увлажненную водой.

При масляном золочении чаще всего применяют так называемый гульфарбный лак (гульфарбу) — смесь масляного лака с натуральной олифой в соотношении 2 : 1 с добавкой для ускорения высыхания сикка-

тива. До рабочей вязкости гульфарбу разводят скипидаром или уайт-спиритом. Существуют и другие составы гульфарбы, например с добавлением янтарного лака. Перед нанесением гульфарбы подготовленную поверхность трижды покрывают спиртовым шеллачным лаком. При золочении по металлу лакирование не применяется. Золочение проводят „на отлип".

При использовании лака мордан (лак МА-594) поверхность для обеспечения твердости и гладкости 2–3 раза покрывают спиртовым шеллачным лаком, шлифуют и дважды покрывают масляным или янтарным лаком. Каждый слой лака просушивают в течение 3–5 сут. Затем на подготовленную поверхность наносят лак мордан, а на него золото „на отлип '.

Для золочения применяют листовое сусальное золото, которое изготовляют из предварительно отожженного листового металла ручной ковкой. Наиболее распространено сусальное золото 96-й пробы, в состав которого входит 96% золота, 2% серебра и 2% меди. Реже используется зеленое золото 75-й пробы, состоящее из 75% золота и 25% серебра. В старых вещах, не проходивших поновление и реставрационные переделки, сохранились участки с красным золотом (сплав золота с медью), серебром и поталью – тончайшими листами меди.

Наряду с золотом изделия покрывали тонкой серебряной или медной фольгой. В предметах народного искусства и на мебели встречается как декоративный элемент тонкая латунная фольга.

Золотые и серебряные покрытия либо подвергают механической обработке (располировыванию), либо покрывают различными лаками. В качестве матового лака чаще всего применяют спиртовый раствор росного ладана, тщательно перемешанный с теплым разведенным раствором желатинового клея. Для придания нужного цвета добавляют шафран (оранжевый), гумми-гут (желтый), драконову кровь (красный) или спирто-водные вытяжки красного дерева – палисандра, сандала. Благодаря лаковым покрытиям позолоте придаются различные оттенки.

Специально для серебра предназначен „золотой лак", который готовят смешением 77% спиртового светлого шеллачного лака, 13% спиртового раствора смолы сандарак и 10% настоя шафрана на спирте. Золотым лаком несколько раз покрывают посеребренную поверхность (с сушкой каждого слоя) до получения золотого оттенка сохранившихся участков поверхности или ее изначального (авторского) цвета.

На поверхность изделий, покрытых вместо золота поталью или серебром, наносят защитный слой 15–20%-го раствора желатины или светлого шеллачного лака. Защитным лаком для серебра и потали может служить следующий состав, %:

Шеллак	20	Бензотриазол	0,5
Органосилоксановый олигомер	5	Этиловый спирт	74,5

Глянцевую позолоту для предохранения от атмосферных воздействий можно защищать тонким слоем полиметилсилазанового лака (10%-й раствор олигомера МСН-7 в ксилоле).

6.5.2. СРЕДСТВА ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ПОЗОЛОЧЕННЫХ И ПОСЕРЕБРЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ

При реставрации резной золоченой мебели, позолоты в интерьерах зданий приходится золоченые поверхности очищать от различных поновлений – различных лаковых покрытий, часто тонированных, бронзовой и алюминиевой краски на местах частичных утрат, а иногда и на авторской позолоте, современных красок на основе синтетических полимеров.

При этом реставратор должен максимально сохранять авторскую позолоту, а если она утрачена, то авторский грунт и основу. Поэтому растворители и технологию удаления загрязнений приходится подбирать на пробах.

Авторскую позолоту можно очистить от загрязнений с помощью компрессов, т.е. наложением на небольшой участок поверхности (1–2 $см^2$) смоченной растворителем мягкой ткани. Загрязнения из углублений или резьбы осторожно удаляют скальпелем и крючками.

Применяют также тампоны, в зависимости от вида загрязнений смоченные водой, этиловым спиртом, спирто-водными смесями. Некоторые загрязнения легко удаляются эмульсией спирт – пинен. Для очистки поверхностей, покрытых позолотой, серебром или поталью, от общих загрязнений можно использовать разбавленные водой дисперсии СВЭД и ВА-2ЭГА. Последние благодаря присутствию в их составе ПАВ – эмульгатора ОП-7 или ОП-10 – обладают значительным моющим действием, а полимер закрепляет отдельные отстающие частицы. Ряд загрязнений можно удалить водными растворами ПАВ (алкилдиметиламиноксидом, синтанолом ДС-10, эмульгатором ОП-7 и др.), иногда содержащими ферментные добавки, которые подбирают с учетом клеящей основы позолоты.

Лаки на основе эфиров целлюлозы, например нитратцеллюлозные, бронзовые краски удаляют ацетоном, метилэтилкетоном, этилацетатом, метилцеллозольвом. Универсальным растворителем, пригодным для удаления большинства загрязнений, является диметилформамид, а также его смеси с этилацетатом.

Весьма эффективна для расчистки позолоты смывка АФТ-1 следующего состава, %:

Диоксолан	47,5	Нитрат целлюлозы	5,0
Толуол	28,0	(или этилцеллюлоза)	
Ацетон	19,0	Парафин	0,5

Смывка универсальна: с ее помощью можно удалять покрытия на основе масляных, виниловых, фенолоформальдегидных красок и лаков.

Серебряная, медная, латунная фольга, применяемая для декоративной отделки, легко окисляется и ее участки на поверхности имеют оливково-зеленый или черный цвет. Реставрировать такое покрытие можно только в том случае, если под пленкой оксидно-солевых новообразований сохранился металл. Технология расчистки выбирается после определения способа прокладки фольги. Для фольги, проложенной на масляные лаки (гульфарба, лак мордан) можно применять водные растворы.

Промывку поверхностей, покрытых фольгой по клеевому связующему (полимент, чесночный сок, желатина, осетровый клей), следует проводить с большой осторожностью, не допуская попадания водных растворов в трещины левкаса и под слой металла. Поверхности, покрытые серебром или поталью, расчищают водными растворами нейтральных моющих средств (ОП-7, ОП-10, жидкость Прогресс). Наиболее эффективным средством является эмульсия следующего состава, %:

Этиловый спирт	25	Подсолнечное масло	12
Пинен	25	Аммиак, 10%-й	12
Вода	26	водный раствор	

Для расчистки потали широко применяют нейтральные растворы тартрата калия-натрия – сегнетовой соли.

6.5.3. РЕСТАВРАЦИЯ ПОЗОЛОТЫ НА ДЕРЕВЕ И МЕТАЛЛЕ

Процесс реставрации позолоты на дереве состоит из нескольких операций: частичное укрепление древесины основы, укрепление левкаса и участков разрушенной и отслаивающейся позолоты, восполнение утрат левкаса и позолоты, покрытие тонирующими, матирующими и защитными лаками.

В местах утраты левкаса и на новой дополненной резьбе древесину проклеивают слабыми растворами того клея, на котором будет приготовлен левкас (вначале 10%-м, а затем 15%-м столярным клеем, 6–7%-м раствором ПВС). Одновременно укрепляют и подклеивают авторский левкас и позолоту, для чего применяют 5–7%-е растворы ПВС или сополимера ВА-2ЭГА. Утраты левкаса дополняют многократным нанесением левкаса, состоящего из мела и каолина (от 1 : 1 до 4 : 1) и 6–7%-го раствора ПВС. В качестве пластификатора в левкас может быть добавлена олифа (до 10% по объему). При клеевом золочении олифу в левкас не добавляют.

При реставрации позолоты на черных металлах последние после расчистки грунтуют. В качестве грунта используют свинцовый сурик, смешанный с янтарным лаком в соотношении 1 : 1. Последний слой грунта тонируют, добавляя в его состав тонкотертый свинцовый крон. Каждый слой грунта шлифуют пемзовым порошком на смоченном водой войлоке или фетре. Для получения глянцевой поверхности ее располировывают трепелом.

Особенно тонкий, твердый и прочный грунт получают, затирая тонкомолотый свинцовый сурик на старой, выдержанной олифе, разбавленной при необходимости скипидаром.

6.5.4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ЗОЛОЧЕНИЯ И СЕРЕБРЕНИЯ

Золочение бронзы, покрытие изделий серебром – виды отделки, характерные для многих движимых и недвижимых памятников истории и культуры. Многие века золочение проводили через амальгаму, т. е. раствор (или сплав) золота в ртути. Медные, бронзовые, серебряные изделия покрывали слоем амальгамы ртути, нагревали, в горячем состоянии располировывали и в результате получали на них яркое блестящее золо-

тое покрытие. Этот процесс существенно упростился с изобретением электрохимического способа золочения, который состоит из подготовки поверхности изделий и электролиза.

После подготовки изделий к покрытию (монтаж, пайка, механические исправления изделий) их поверхность обезжиривают органическими растворителями (бензин, уайт-спирит, тетрахлорэтилен, ацетон) или водными растворами моющих средств. Не следует пользоваться щелочными моющими растворами, так как они легко могут нарушить поверхность некоторых декоративных покрытий (слой оксидов, чернь, эмали). Завершающей операцией подготовки поверхности к покрытию благородными металлами является декапирование – слабое травление, позволяющее удалить тончайшие пленки оксидов, образующихся на поверхности металла во время обезжиривания и промывки. Декапирование серебряных изделий проводят в 7–10%-м растворе серной кислоты, латунных и бронзовых в 5–7%-м растворе соляной кислоты. Продолжительность декапирования 10–15 с. После декапирования изделия промывают в дистиллированной воде и сразу же погружают в гальваническую ванну.

Электролиты золочения можно разделить на цианистые (содержащие свободные цианиды) и нецианистые (не содержащие свободных цианидов), причем нецианистые электролиты еще находятся в стадии разработки. Цианистые электролиты делятся на 3 группы: щелочные, нейтральные и кислотные.

Щелочные электролиты содержат 0,5–15 г/л золота, 15–90 г/л свободного цианида калия и 50–100 г/л электропроводящей добавки (обычно фосфаты щелочных металлов). Они работают при pH 11–11,5 и температуре 55–65 °С. Щелочные электролиты имеют ограниченное применение в реставрации из-за присутствия в их составе свободных цианидов.

Нейтральные электролиты золочения (табл. 30) имеют pH 6,5–7,5, содержание свободных цианидов в них незначительно (1–2 г/л). Эти электролиты высокопроизводительны, поэтому могут применяться для нанесения золотого покрытия с помощью тампона или кисти, смоченной электролитом и подключенной к аноду.

Наиболее широко в настоящее время используют кислотные электролиты золочения (табл. 30). Их рабочий интервал pH 3–6. Кислотность в них поддерживают с помощью органических кислот (лимонной, винной, щавелевой и др.). Свободных цианидов эти электролиты не содержат.

Из нецианистых (названных так условно) электролитов золочения (табл. 31) наибольшую известность приобрели железистосинеродистые электролиты. Готовят эти электролиты кипячением хлорида золота с гексацианоферратом(II) калия (желтой кровяной солью) $K_4[Fe(CN)_6]$ и карбонатом натрия (содой). Электролит 1 (см. табл. 31) наиболее пригоден для скоростного золочения кистью или тампоном.

Для получения блестящих покрытий в электролит вводят специальные добавки – блескообразователи. В табл. 32 приведены электролиты блестящего золочения.

Таблица 30. Нейтральные и кислотные цианистые электролиты золочения

Состав электролита		Режим работы		
Компоненты	Содержание, г/л	pH электролита	Температура электролита, °С	Плотность тока, А/дм²
Электролит 1				
Комплексная цианосодержащая соль золота (в пересчете на металл)	8	6,5–7,5	–	–
Гидрофосфат калия K_2HPO_4	30			
Электролит 2				
Комплексная цианосодержащая соль золота (в пересчете на металл)	15–30	5,0–7,0	–	–
Цитрат аммония	25–50			
Электролит 3				
Дицианоаурат калия $K[Au(CN)_2]$	1–100	5,2–5,8	70–75	0,5–1,5
Гидрофосфат аммония $(NH_4)_2HPO_4$	5–500			
Гидрофосфат калия K_2HPO_4	5–500			
Электролит 4				
Дицианоаурат калия $K[Au(CN)_2]$	8	3,6	20	1,0
Цитрат натрия	80			
Электролит 5				
Дицианоаурат калия $K[Au(CN)_2]$	16	4,2	70	0,2
Цитрат натрия	135			
Лимонная кислота	55			
Диметилгидразин	5			
Электролит 6				
Дицианоаурат калия $K[Au(CN)_2]$	2,5–3,5	4,0–5,0	70	0,3–0,4
Лимонная кислота	80–100			
Соль никеля (в пересчете на металл)	0,2–0,3			

Основным компонентом цианистых электролитов серебрения (табл. 33) так же, как и электролитов золочения, является комплексная соль серебра. Щелочные цианистые электролиты серебрения широко применяются в промышленности, но малопригодны для использования в реставрационных мастерских, поскольку содержат свободные цианиды.

Имеется большое число нецианистых электролитов серебрения (табл. 33), включающих цианосодержащие комплексные соли серебра и других металлов. Среди нецианистых электролитов серебрения значительный интерес представляют пирофосфатные, из которых получают плотные, мелкокристаллические покрытия. Для получения более ровно-

Таблица 31. Нецианистые электролиты золочения

Состав электролита		Режим работы	
Компоненты	Содержание, г/л	Температура электролита, °С	Плотность тока, А/дм²
Электролит 1			
Комплексная соль золота (в пересчете на металл)	22	–	–
Желтая кровяная соль	200		
Цитрат аммония	200		
Электролит 2			
Хлорид золота	2,6	18–25	0,1
Желтая кровяная соль	15		
Карбонат натрия	15		
Электролит 3			
Хлорид железа	50	70	4–6
Желтая кровяная соль	200		
Карбонат натрия	50		
Электролит 4			
Комплексная соль золота (в пересчете на металл)	4	50–60	0,2–0,3
Желтая кровяная соль	200		
Карбонат натрия	65		
Роданид калия	100		
Сегнетова соль	60–70		
Электролит 5			
Комплексная соль золота (в пересчете на металл)	25–40	70	До 10
Хлорид натрия	10–30		
Серная кислота	10–20		
Соляная кислота	20–50		
Электролит 6			
Комплексная соль золота (в пересчете на металл)	3–5	40	0,8
Этилендиамин	30–90		
Сульфат аммония	10		
Сульфат натрия	10		

го слоя серебра в электролит вводят желатину, тетранатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, фторид натрия и другие добавки.

В последние годы разработаны эффективные электролиты серебрения, при взаимодействии компонентов которых образуются различные комплексные соединения, например электролиты, содержащие:

1) перхлорат серебра, фторосиликат, этилсульфат и добавки животного клея, пептона, аравийской камеди;

2) кремнефтороводородную кислоту и ее серебряную соль с добавлением небольшого количества желатины;

Таблица 32. Электролиты блестящего золочения

Состав электролита		Режим работы	
Компоненты	Содержание, г/л	pH электролита	Температура электролита, °С
Электролит 1			
Комплексная соль золота (в пересчете на металл)	6	–	20–25
Цианид калия	100		
Комплексная соль серебра (в пересчете на металл)	0,12		
Электролит 2			
Дицианоаурат калия	5–25	3–5	15–35
Комплексное соединение кобальта и никеля с этилендиаминтетрауксусной кислотой	20–30		
Электролит 3			
Дицианоаурат калия	4–20	6–7	45
Комплексная соль серебра (в пересчете на металл)	0,02–0,30		
Сульфат калия	5–100		
Электролит 4			
Комплексная соль золота (в пересчете на металл)	8	–	–
Цианид калия	90		
Комплексная соль серебра (в пересчете на металл)	3		
Соль титана (в пересчете на металл)	0,12		
Соль селена (в пересчете на металл)	0,12		
Электролит 5			
Дицианоаурат калия	4–30	11–13	20–30
Цианид калия	30–120		
Гидроксид калия	15–45		
Соль сурьмы (в пересчете на металл)	0,1–1,2		
Глицерин (гликоль)	7,5–45		
Сульфированное масло	2,5–20		
Электролит 6			
Дицианоаурат калия	8	–	40
Цианид калия	90		
Электролит 7			
Дицианоаурат калия	1–100	5,2–5,8	70–75
Цианид калия	1		
Фосфат аммония	50		
Фосфат калия	50		
Электролит 8			
Дицианоаурат калия	75	1	50
Тиомочевина	200		
Иодид калия	60		

Продолжение

Состав электролита		Режим работы	
Компоненты	Содержание, г/л	pH электролита	Температура электролита, °С
Электролит 9			
Дицианоаурат калия	0,2–1,0	3–8	20–100
Цитрат калия (натрия)	400		
Электролит 10			
Дицианоаурат калия	4	3–4	40
Сульфат никеля	1		
Триэтаноламин	10		

Таблица 33. Электролиты серебрения

Состав электролита		Режим работы		
Компоненты	Содержание, г/л	pH электролита	Температура электролита, °С	Плотность тока, А/дм^2
Цианистые электролиты				
Электролит 1				
Комплексная соль серебра (в пересчете на металл)	10	–	18–20	0,2–0,6
Цианид калия (натрия)	8–10			
Карбонат калия (натрия)	30			
Электролит 2				
Комплексная соль серебра (в пересчете на металл)	20	–	18–20	0,2–0,6
Цианид калия (натрия)	15–20			
Карбонат калия (натрия)	30			
Электролит 3				
Комплексная соль серебра (в пересчете на металл)	30–45	–	15–20	0,8–1,2
Цианид калия (натрия)	45–60			
Карбонат калия (натрия)	30–50			
Электролит 4				
Комплексная соль серебра (в пересчете на металл)	30–35	–	40–45	До 10
Цианид калия (натрия)	40–45			
Карбонат калия (натрия)	45–50			
Гидроксид калия	8–15			
Электролит 5				
Комплексная соль серебра (в пересчете на металл)	45–48	–	18–20	2
Цианид калия (натрия)	10–35			
Карбонат калия (натрия)	55–70			

Состав электролита		Режим работы		
Компоненты	Содержание, г/л	pH электролита	Температура электролита, °С	Плотность тока, А/дм²
Нецианистые электролиты				
Электролит 1				
Комплексная соль серебра (в пересчете на металл)	25–30	–	18–20	0,5–0,7
Карбонат калия	35–40			
Гексацианоферрат (II) калия	35–40			
Роданид калия	80–100			
Электролит 2				
Комплексная соль серебра (в пересчете на металл)	15	8,5–8,7	18–25	0,5–0,7
Пирофосфат калия	100–110			
Карбонат аммония	20–25			
Электролит 3				
Комплексная соль серебра (в пересчете на металл)	30	8,6–9,0	18–25	0,7–1,0
Пирофосфат калия	350–360			
Карбонат аммония	40–60			
Электролит 4				
Комплексная соль серебра (в пересчете на металл)	15–20	–	20–25	0,2–0,3
Иодид калия	250–300			
Электролит 5				
Комплексная соль серебра (в пересчете на металл)	20–30	9,0–9,5	20–25	1,5
Карбонат аммония	20–30			
Аммиак, 25 %-й водный раствор	До pH 9,0			
Сульфосалициловая кислота	70–90			
Сульфат аммония	45–70			

Таблица 34. Электролиты серебрения на основе комплексных соединений

Состав электролита		Режим работы	
Компоненты	Содержание, г/л	Температура электролита, °С	Плотность тока, А/дм²
Электролит 6			
Бромид серебра	40–80	–	1,2
Бромид аммония	600		
Бромоводородная кислота	8		
Желатина	2–4		

Продолжение

Состав электролита		Режим работы	
Компоненты	Содержание, г/л	Температура электролита, °С	Плотность тока, А/дм²
Электролит 7			
Нитрат серебра	35	–	–
Сульфат аммония	150		
Цитрат калия	4		
Аммиак, 25 %-й водный раствор	250 мл/л		
Электролит 8			
Иодид серебра	20–40	25–60	0,2–1,5
Иодид калия (натрия)	400–600		
Сульфамат аммония	5–20		
Тиосульфат натрия	1–2		
Желатина	1–4		
Электролит 9			
Роданид серебра	30–40	20–40	0,5–1,0
Роданид аммония	200–300		
Роданид натрия	10		
Желатина	1–2		
Электролит 10			
Хлорид серебра	30–40	20–25	0,3–0,5
Тиосульфат натрия	150–170		
Гидросульфит натрия	5–20		
Сульфат натрия	10–50		
Пропионовая (или уксусная) кислота	10		
Тиомочевина	2		

3) фтороборат серебра, фтороборную кислоту и небольшой избыток борной кислоты;

4) бромид серебра, растворенный в насыщенном растворе ацетата аммония;

5) тиосульфат натрия.

В табл. 34 приведены составы и других электролитов этой группы. В электролит 9 для улучшения качества покрытия можно вводить этиловый спирт, неионогенный ПАВ. Введение сульфамата аммония или тиосульфата натрия в электролит 8 повышает блеск покрытия. Зеркально-блестящие покрытия могут быть получены из электролита 10. Электролиты серебрения могут содержать и другие комплексообразующие вещества: молочную кислоту, глицероборобензоат натрия или калия, 4-сульфамилбензойную кислоту, этилендиамин, сульфосалициловую кислоту и др. Достаточно широкий выбор рецептур позволяет реставратору составить необходимый электролит из имеющихся реактивов.

6.5.5. ХИМИЧЕСКОЕ СЕРЕБРЕНИЕ

Возможности покрытия серебром отдельных участков реставрируемого предмета в настоящее время ограничены отсутствием промышленного выпуска сусального серебра. Имитации другими металлами отличаются

от сохранившихся участков, без тонирования цветными лаками им невозможно придать вид „старого серебра".

Можно покрывать серебром не подвергающиеся атмосферным воздействиям изделия из древесины, гипса методом химического осаждения. Подлежащее серебрению изделие или деталь экспоната промывают спиртом, затем активируют поверхность, погружая изделие на 5 мин в раствор, содержащий в 1 л дистиллированной воды либо 5 г хлорида олова (II) и 40 мл концентрированной соляной кислоты, либо просто 3–5 г хлорида олова (II). Затем изделие ополаскивают дистиллированной водой и погружают в раствор серебрения.

Для химического серебрения обычно готовят два раствора, которые соединяют непосредственно перед началом процесса: раствор комплексной соли серебра и раствор восстановителя (табл. 34). Из комплексных солей чаще всего используют аммиачные или железосинеродистые (цианоферратные), в качестве восстановителей применяют инвертированный сахар, глюкозу, сегнетову соль, пирогаллол, формальдегид, гидразин и некоторые другие вещества.

Приготовление растворов комплексных солей серебра.

1. В конической колбе растворяют 5 г нитрата серебра в 50–100 мл дистиллированной воды. $^1/_3$ этого раствора отливают в запасную колбу. К основной части раствора при энергичном перемешивании медленно, небольшими порциями приливают раствор аммиака таким образом, чтобы после растворения темно-бурого осадка в растворе не было избытка аммиака. К полученному раствору из запасной колбы добавляют небольшое количество раствора нитрата серебра и вновь по каплям приливают раствор аммиака. Постепенно приливают весь раствор нитрата серебра, переводя последний в комплексную соль осторожным добавлением аммиака. После введения последней порции раствора аммиака раствор в колбе должен помутнеть. Если же раствор окажется прозрачным, то необходимо растворить несколько кристаллов нитрата серебра в 2–3 мл дистиллированной воды и этим раствором продолжить обработку до возникновения устойчивой слабой мути. Полученный раствор аммиачного комплекса серебра разбавляют до 500 мл дистиллированной водой и без фильтрования переливают в склянку из темного стекла. Защищенный от действия света раствор может храниться неограниченно долго.

2. В сосуде вместимостью не менее 2,5 л растворяют 10 г нитрата серебра в 1 л дистиллированной воды. В другом сосуде растворяют 7 г гидроксида натрия так же. Растворы сливают вместе и тщательно перемешивают. Осадок отделяют декантацией. К осадку приливают 22–24 мл концентрированного раствора аммиака и после полного растворения осадка ранее слитую водную часть раствора и перемешивают до образования прозрачного раствора. Готовый раствор фильтруют через вату. Он должен быть совершенно прозрачным и иметь не сильный, но устойчивый запах аммиака. Этот раствор готовят непосредственно перед использованием.

Вся посуда, фильтровальная бумага или вата, а также остатки рабочих растворов, содержащих комплексы серебра, должны быть немедленно вымыты или обработаны 3–5%-м раствором соляной кислоты, так как сухие остатки серебряно-аммиачной соли (азиды серебра) взрывоопасны.

3. При химическом серебрении, как и при гальваническом, может быть использована железосинеродистая соль серебра – гексацианоферрат (III) серебра. Для приготовления этой комплексной соли раствор нитрата серебра обрабатывают раствором хлорида натрия до полного осаждения хлорида серебра. Осадок многократно промывают водой до полного удаления ионов NO_3^- (по индикатору дифениламину). Свежеприготовленный осадок хлорида серебра заливают горячим раствором гексацианоферрата (II) калия и кипятят 20–30 мин до перехода белого творожис-

того осадка в серо-зеленый. Затем добавляют 30–40%-й раствор карбоната натрия и продолжают кипятить смесь 2–3 ч. Образовавшийся гидроксид железа (III) отделяют фильтрованием. Фильтрат разбавляют дистиллированной водой до необходимого объема и доводят его pH до 7–8 разбавленной (1 : 1) соляной кислотой. Для приготовления 1 л раствора берут 10–50 г нитрата серебра, 40–200 г гексацианоферрата (II) калия и 10–40 г безводного карбоната натрия. В полученном растворе серебро присутствует в виде цианистого комплекса, свободных цианидов электролит не содержит.

Наиболее распространенным восстановителем, обеспечивающим наилучшее сцепление серебряного покрытия с поверхностью различных материалов, является раствор инвертированного сахара, который готовят по приводимой ниже методике.

Приготовление раствора инвертированного сахара. 75 г сахара-рафинада (сахароза) растворяют в 500–600 мл дистиллированной воды, добавляют 10 мл 10%-го раствора серной кислоты, нагревают до кипения и поддерживают слабое кипение в течение 5–6 ч. При этом раствор сахара приобретает темно-желтую окраску. Полученный раствор охлаждают, доводят его объем водой до 1 л и хранят как запасной. Для серебрения этот запасной раствор разбавляют дистиллированной водой в 10 раз.

В ряде рецептур в качестве восстановителя серебра рекомендуют применять сегнетову соль (тартрат калия-натрия) идивидуально или вместе с инвертированным сахаром. Сегнетова соль растворяется в дистиллированной воде (40 г/л). Для консервации растворов инвертированного сахара и сегнетовой соли при длительном хранении в них вводят 1 г формальдегида на каждый литр раствора.

Приготовление раствора сегнетовой соли. 1,7 г сегнетовой соли растворяют в 500 мл дистиллированной воды и нагревают до кипения. К кипящему раствору сначала по каплям, а затем быстро приливают раствор нитрата серебра – 2,0 г $AgNO_3$ в нескольких миллилитрах дистиллированной воды. Образующееся при этом коричневое помутнение должно превратиться в зеленовато-серый осадок. Далее раствор кипятят еще 5–6 мин, разбавляют до 1 л дистиллированной водой, фильтруют и хранят в посуде из темного стекла. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев. Для серебрения этот раствор смешивают с равным объемом раствора комплексной соли серебра.

Для получения светлых плотных осадков серебра может быть использован комбинированный восстановитель, состоящий из равных частей растворов инвертированного сахара и сегнетовой соли. Достаточно хорошие покрытия получаются при комнатной температуре, однако высокое качество и адгезия покрытий достигаются при охлаждении изделий и растворов до 10–12 °С.

С целью получения серебряного покрытия с глянцевой поверхностью в раствор восстановителя вводят блескообразующие добавки.

При серебрении на 1 $дм^2$ обрабатываемой поверхности берут 100 мл раствора комплексной соли серебра и равный объем раствора восстановителя. Серебрение обычно заканчивается через 7–10 мин после сливания растворов.

6.5.6. ИМИТАЦИЯ ПОЗОЛОТЫ ИНГИБИРОВАННОЙ БРОНЗОВОЙ КРАСКОЙ

В реставрационной практике встречается необходимость в защитно-декоративных покрытиях, имитирующих позолоту или золоченую бронзу на различных декоративных элементах, фарфоровых и металлических изделиях, деревянных резных предметах, архитектурных деталях и т. д. С этой целью широко применяется „бронзовая краска" на основе масляного лака и тонко размолотой бронзы, а также двухкомпонентные пасты, состоящие из тонко размолотой бронзы и полиэфирной смолы и вводимого перед нанесением отвердителя (обычно бензоилпероксида). Получаемые из этих композиций покрытия, имеющие при нанесении золотисто-желтый цвет, со временем тускнеют и приобретают зеленоватый оттенок, поэтому для повышения стойкости к внешним воздействиям их покрывают защитной пленкой. Для получения защитных покрытий используют нитратцеллюлозные лаки, раствор ПБМА в ксилоле, лаки на основе природных смол и высыхающих масел. Защитные покрытия характеризуются невысокой водо- и атмосферостойкостью и имеют склонность к абразивному износу.

Значительно повышается стойкость бронзированных покрытий к внешним воздействиям при использовании для верхнего покрытия кремнийорганических лаков, но вследствие паропроницаемости их защитная функция недостаточна. Для повышения защитного действия в кремнийорганические лаки на основе метилфенилсилоксановых олигомеров (К-9, К-42, К-47, КО-921) вводят синтетические полимеры акрилового и винилового ряда (ПБМА, БМК-40, ПВА), а также ингибиторы коррозии, наиболее эффективным из которых является бензотриазол. Возможно применение активных растворителей – тетразтоксисилана, алкилалкоксисиланов, этилсиликата (32, 40), отвердителей для кремнийорганических олигомеров – полиметилсилазана МСН-7, ТБТ и др. Ниже приведены рецептуры трех составов для получения бронзированных покрытий, %:

	I	II	III
Кремнийорганический олигомер	20	20	20
Акриловый сополимер БМК-5	–	10	–
Поливинилбутираль	–	–	10
Изопропиловый спирт	67,5	–	69,5
Этилацетат	–	67,5	–
Тетраэтоксисилан	10		–
Бензотриазол	0,5	0,5	0,5
Тетрабутоксититан или полиметилсилазан МСН-7	2,0	2,0	–

Для приготовления покровного лака бензотриазол растворяют в тетраэтоксисилане и вводят в раствор кремнийорганического олигомера в изопропиловом спирте (КО-921 растворяется в ксилоле). Перед применением в раствор вводят инициатор отверждения. Время высыхания покрытия „от пыли" 6–8 ч, время полного высыхания 24–36 ч.

6.5.7. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ УЧАСТКОВ ПОЗОЛОТЫ НА БРОНЗЕ

Предметы из бронзы часто имеют покрытие золотом. Медь, бронзу до середины XIX в. золотили „через огонь", т. е. нанесением амальгамы золота и испарением ртути при нагревании. Таким образом получали по существу не покрытие, а трехслойный сплав, в котором между металлом изделия и золотом покрытия находится переходный слой бинарного сплава золото – медь. Такие покрытия устойчивы во времени и могут быть разрушены только механическим путем – обычно в результате абразивного износа.

Восстановить утраченные участки позолоты для крупных экспонатов или деталей методом амальгамирования невозможно (пары ртути чрезвычайно ядовиты!), гальваническим способом в ваннах также затруднительно, поэтому часто прибегают к полному удалению сохранившихся участков позолоты и прокладыванию сусального золота по масляному лаку мордан.

Возможно использование для этой цели одного из гальванических методов блестящего золочения – электронатирания. Тампон из гигроскопического материала подсоединяют к аноду (катодом служит изделие). Электролит подводится к тампону по резиновому шлангу. При обработке небольших участков тампон периодически смачивают электролитом. Применяют электролиты, в состав которых входят комплексообразователи, блескообразующие и буферные добавки. Получению блестящего покрытия способствует также и натирание тампоном. Обычные электролиты золочения в данном процессе непригоды, так как вследствие высокой плотности тока и малого объема электролита последний быстро обедняется золотом. Для электронатирания может быть рекомендован электролит следующего состава, г/л:

Золото металлическое	12,5–13,5
Соляная кислота, концентрированная	100–120
Азотная кислота, концентрированная	34–36
Желтая кровяная соль	28–30
Карбонат натрия	35
Этилендиамин, 20 %-й раствор	33–35
Аммиак, 25 %-й водный раствор	200
Муравьиная кислота	65–70
Хлорид калия	60–65

Оптимальная плотность тока для данного электролита 60 А/дм^2

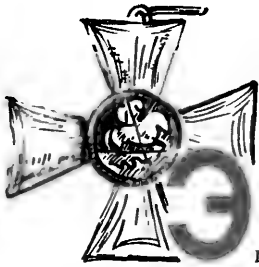
Периодическое прерывание процесса при перемещении тампона и отрыве его от поверхности обеспечивает получение мелкозернистой и однородной микроструктуры золотого покрытия.

Большое значение при электронатирании имеет скорость движения тампона относительно покрываемой поверхности: небольшая скорость вызывает прожигание осадка, большая скорость замедляет процесс вплоть до полного прекращения образования покрытия. Рекомендуется производить кругообразные движения тампоном со скоростью 0,13–0,25 м/с.

С помощью электронатирания можно получать на разных металлах и сплавах прочно сцепленное золотое покрытие значительной толщины.

Глава 7

ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В РЕСТАВРАЦИИ ЭМАЛИ, СТЕКЛА, ФАРФОРА, ХУДОЖЕСТВЕННОЙ КЕРАМИКИ



7.1. ЭМАЛИ

Эмаль – это образовавшаяся посредством частичного или полного расплавления стекловидная застывшая масса предварительно сплавленных основных и кислотных оксидов, нанесенная на металлическую или керамическую основу. Сочетание различных металлов (медь, серебро, золото, сплавы железа и др.) с прозрачными и непрозрачными („глухими") покрытиями эмалью создают исключительные художественные возможности, реализуемые в прикладных и ювелирных изделиях, художественных произведениях.

При получении эмали стеклообразователи сплавляют с флюсами, окрашивающими компонентами, стабилизаторами. Важнейшими стеклообразователями и основой неорганических стекол и эмалей является оксид кремния SiO_2, вводимый в шихту в виде кварцевого песка. Стеклообразователями служат также кислотные оксиды бора B_2O_3, фосфора P_2O_5 и других элементов. В качестве флюсов в большинстве случаев используют карбонаты, нитраты и сульфаты щелочных металлов.

Получаемое из обычной шихты (песок, доломит, известь, сода, полевой шпат, каолин) кальциево-натриево-силикатное стекло имеет следующее молярное соотношение оксидов:

$$CaO : Na_2O : SiO_2 = 1 : 1 : 6.$$

Для снижения температуры плавления эмалей в шихту вводят борную кислоту H_3BO_3, буру (тетраборат натрия) $Na_2B_4O_7$, соду (карбонат натрия) Na_2CO_3, поташ (карбонат калия) K_2CO_3, карбонат кальция $CaCO_3$, карбонат бария $BaCO_3$, свинцовый сурик Pb_3O_4. Последний действует как универсальный флюс и сообщает прозрачным эмалям более высокое светопреломление.

Для придания непрозрачности эмалям к шихте добавляют при плавлении „глушители" – костяной пепел $3Ca(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$; диоксид олова SnO_2, диоксид титана TiO_2, диоксид циркония ZrO_2, плавиковый шпат (фторид кальция) CaF_2, криолит (фторид натрия-алюминия) Na_3AlF_6.

Расплавленная смесь кислотных и основных стеклообразующих окислов образует прозрачную массу – фритту, в которую для окрашивания вводят небольшие добавки различных окислов или солей металлов.

Желтые эмали образуются при добавлении в фритту сульфида кадмия CdS или так называемой неаполитанской желтой $Pb_2Sb_4O_7$; коричневые – смеси оксидов железа, цинка и хрома; красные различных оттенков – сульфида кадмия CdS и селенида кадмия CdSe. Для окрашивания свинецсодержащих эмалей во фритту вводят основной хромат свинца –

$Pb(CrO_4) \cdot Pb(OH)_2$. Коллоидно-дисперсное золото окрашивает калиево-свинцовые стекла в интенсивный рубиновый цвет. Синие цвета обеспечивает добавление к фритте оксида кобальта CoO, а для получения различных оттенков добавляют оксид марганца, диоксид олова, оксид алюминия, оксид хрома. Зеленый цвет достигается введением во фритту оксида хрома Cr_2O_3, добавки оксидов алюминия, кобальта, железа позволяют варьировать оттенки. Черные эмали образуются при добавлении смесей оксидов хрома, кобальта, меди, никеля, железа, марганца. В зависимости от соотношения оксидов получают различные оттенки черного – коричневый или голубоватый. Чистый глубокий черный цвет обычно не достигается.

Ювелирные эмали обычно выделяют в самостоятельную группу, так как к ним предъявляются особые требования по блеску, прозрачности, показателю преломления света. Ниже в качестве примера приведен состав шихты одной из ювелирных эмалей, %:

Кварц	34–55
Бура или борная кислота	0–12,5
Сода	3–8
Поташ	1,5–11
Свинцовый сурик	25–40
Плавиковый шпат	0–2,5
Криолит	1–4
Калиевая селитра	0–2
Мышьяк	0–4
Красящие оксиды (меди, железа, кобальта, хрома, марганца)	0,1–5,0

Минимальная температура плавления шихты определяется температурой плавления компонентов и обычно находится в пределах от 1000 до 1400 °С.

7.1.1. ПРИЧИНЫ РАЗРУШЕНИЯ ЭМАЛИ И ЗАЩИТНЫЕ ЛАКИ

Красота цветной эмали, ее стойкость к химическим воздействиям, прочность являются результатом ее соединения с металлом. Это же определяет одну из возможных причин ее разрушения. Хрупкость эмали – причина разрушения ее при ударах, изгибах металлической основы изделия. Вторая причина – это разрушение самой основы эмали – стекла в результате постепенного выщелачивания и рекристаллизации. Средневековые французские эмали очень сильно подвержены этому поверхностному разрушению. В процессе (очень медленном) взаимодействия поверхности эмали, изготовленной с отклонениями в составе шихты (от оптимального соотношения между кислотами и основными окислами) или режиме варки и обжига, с присутствующими в воздухе водой и диоксидом углерода происходит постепенное освобождение кремниевой кислоты и образование карбонатов и гидроксидов металлов. Поверхность эмали теряет блеск, а за счет внутренних напряжений начинается отслоение тончайших чешуек стекла.

Такие эмали необходимо очистить и, если нет микротрещин, уходящих от поверхности в глубину слоя эмали, покрыть защитным слоем

лака. Не следует пользоваться лаками на основе природных смол, так как они достаточно быстро загрязняются, а слабая когезионная прочность не будет препятствовать дальнейшему отделению чешуек эмали. Применяемые для получения защитных покрытий лаки на основе НЦ и ПБМА имеют существенные недостатки: первые на свету изменяют цвет, а вторые отражательную способность отреставрированных участков. К тому же оба материала недостаточно водостойки.

Лучшие результаты достигаются при использовании в качестве защитных лаков растворов смесей акриловых сополимеров (БМК-5, 40БМ, 80БМ) и кремнийорганических олигомеров (К-9, К-42, К-47, К-101) в ацетоне, метилэтилкетоне или этилацетате, например лака следующего состава, %:

Акриловый сополимер БМК-5	10–20
Кремнийорганическая смола К-9	20–30
Растворитель	70–50

Каждый из компонентов растворяют отдельно, а затем растворы сливают вместе. При необходимости раствор разбавляют до рабочей концентрации. Поверхность эмали покрывают лаком дважды с промежуточной сушкой (в зависимости от используемого растворителя 1–2 ч). Лак наносят кистью или пульверизатором. В последнем случае получают более тонкие и ровные слои.

Можно применять лаки на основе ПВБ в сочетании с кремнийорганическими олигомерами. Растворителем служит изопропиловый или этиловый спирт. Ниже приведен состав такого лака, %:

Поливинилбутираль лаковый	5
Кремнийорганическая смола К-9	20
Растворитель	75

Каждый из компонентов растворяют отдельно, затем растворы сливают вместе и перемешивают. Лак можно наносить кистью или распылением в два слоя с промежуточной сушкой 2–3 ч.

При наличии на эмали сколов задача осложняется нарушениями в металле – основе эмалевого слоя. Следует категорически предостеречь от попыток выправления вмятин на металле, так как это приведет к дальнейшим утратам эмалевого слоя. Восполнение утрат путем наплавления нового слоя эмали, как правило, приводит к полному отслоению сохранившихся участков подлинного эмалевого слоя. Даже используя современные легкоплавкие (450–600 °С) эмали, которые наносят на места утрат, предварительно смоченные раствором траганта, сока айвы или декстриновым клеем, практически не удается сохранить авторскую эмаль. Кроме того, новая и старая эмали даже при совпадении цветовых оттенков имеют различные блеск и отражательную способность, не создают прочного сцепления между собой, в зоне шва возникают значительные внутренние напряжения. Все это не позволяет рекомендовать восполнение утрат эмали путем наплавления легкоплавких эмалей.

7.1.2. СРЕДСТВА ДЛЯ РАСЧИСТКИ ЭМАЛИ И МЕТАЛЛА ПОДЛОЖКИ

Поверхность эмали очищают от жировых загрязнений промывкой уайт-спиритом, бензином, тетрахлорметаном (четыреххлористым углеродом), перхлорэтиленом, этиловым спиртом. Затем удаляют старые реставрационные доделки, расписанные масляными красками. Такие доделки обычно имеют плохое сцепление с подложкой, поэтому их удаляют механическим путем. Если доделка была выполнена на неизвестном связующем, то следует подобрать смесь растворителей, в которых набухает полимер связующего. При этом используют ацетон, ксилол, толуол, амил- или бутилацетат, метилцеллозольв, их смеси с галогенуглеводородами.

Для удаления с металлической основы оксидно-солевых загрязнений следует пользоваться безводными составами: смесью глицерина с этилендиамином (10 : 1), спиртовыми растворами ПМАК с ПВБ и глицерином (85 : 5 : 5 : 5). Последний состав образует при высыхании эластичную пленку, которая снимается вместе с оксидно-солевыми загрязнениями без разрушения эмалевого слоя.

7.1.3. СОСТАВЫ ДЛЯ ВОСПОЛНЕНИЯ УТРАТ ЭМАЛЕВОГО СЛОЯ

Восполнение утрат осуществляют путем нанесения полимерных окрашенных толстослойных покрытий без растворителей (практически безусадочных). Пленкообразователями в них служат эпоксидные или полиэфирные смолы. Красители и пигменты в покрытиях на основе эпоксидных смол постепенно изменяют цвет, а срок службы таких покрытий ограничен 5–10 годами. Покрытия на основе бесцветных полиэфирных смол имеют хорошее сцепление с металлом и стеклом, могут быть окрашены введением керамических красок, долговечны.

Из выпускаемых промышленностью марок полиэфирных смол наиболее распространенными являются ПН-1, ПН-2, ПН-3, ПН-11, ПН-2ГО, ПН-2И, ЗСП-3, ЗСП-4, ПНТ-2 и др.; из зарубежных смол применение находят акрест, атлак, селектрон, целобоид, кристик, эрвапон, полималь, гликолак, норсодин, полимастер, усефлекс и др.

В качестве нелетучих сшивающих агентов для ненасыщенных полиэфиров используют аллиловые эфиры и олигоэфиракрилаты, например диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3).

Большая часть полиэфирных смол отверждается при комнатной температуре. Для отверждения используют различные инициирующие системы, состоящие из инициаторов [бензоилпероксид, пероксиды метилэтилкетона и циклогексанона, гидропероксид изопропилбензола (гипериз) и др.] и ускорителей [в сочетании с бензоилпероксидом применяют диметил-, диэтил- и диэтаноланилин, диметил-*п*-толуидин; с пероксидами метилэтилкетона и циклогексанона и гидропероксидами – кобальтовые соли нафтеновых и некоторых других кислот, например нафтенат кобальта, выпускаемый под названием „ускоритель НК"; можно применять „ускоритель В" на основе оксида ванадия (V)]. Инициаторы и ускорители вводят в смолу отдельно, так как при их смешении может про-

изойти воспламенение или взрыв. Последовательность введения компонентов не имеет существенного значения, необходимо только, чтобы каждый последующий компонент добавляется после тщательного смешения со смолой предыдущего. Смолы, содержащие ускорители, могут храниться в течение длительного времени (месяц и более). Они отверждаются при добавлении расчетного количества инициатора. Ниже указаны варианты добавок инициаторов и ускорителей для полиэфирных смол холодного отверждения, ч. (масс.) на 100 ч. (масс.) смолы:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Гипериз	3–6	–	–	–	0,3–0,6	3	1–3	–
Пероксид метилэтилкетона, 50%-й раствор в диметилфталате		1–2	–	–	–	–	–	–
Пероксид циклогексанона, 50%-й раствор в дибутилфталате	–	–	1–2	–	–	–	–	2
Бензоилпероксид, 50%-й раствор в дибутилфталате	–	–	–	0,5–2	–	–	1–2	
Ускоритель НК	6–8	1–3	1–3	–	–	6–8	6–8	8
Ускоритель В	–	–	–	–	0,2–0,6	–	–	–
Диметиланилин, 10%-й раствор в стироле	–	–	–	0,5–3	–	0,25–1	0,5–2	0,5–2

Пигменты и наполнители вводят в полиэфирную смолу в количестве до 60% от ее массы. Можно применять для окрашивания полиэфирных смол жирорастворимые красители, что позволяет восполнять утраты участков прозрачных цветных эмалей.

Кроме полиэфирных смол для восполнения утрат эмалевого слоя в настоящее время применяют также композиции акрилатов (ПБМА, БМК-5, 40БМ, 80БМ и др.) с кремнийорганическими олигомерами и добавками пигментов и наполнителей. Покрытия с высокой адгезией и хорошими декоративными свойствами можно получить например из 25%-го раствора в ксилоле ПБМА в смеси с кремнийорганической смолой К-9 или К-42 (в соотношении 1 : 1), содержащего также 20–40% пигментов и наполнителей (к массе полимеров). Для получения эмалевого покрытия белого цвета используют тальк, цинковые белила, диоксид титана (рутил). Введение в композиции тонкорастертых силикатных эмалей улучшает оптические свойства восстановленного участка.

Для обобщения исходной и отреставрированной частей эмалевого покрытия всю поверхность эмали целесообразно покрыть кремнийорганическим лаком – 10%-м раствором в ксилоле олигомеров КО-921, К-9, К-42, К-47 с добавлением 10–20% (к массе органосилоксана) полиметилсилазана МСН-7.

С помощью силикатных красок, растертых на кремнийорганическом лаке КО-921 с небольшой добавкой силазана МСН-7, можно восстанавливать надглазурную роспись по эмали. Такие краски быстро загустевают, поэтому их компоненты смешивают непосредственно перед работой.

7.2. СТЕКЛО

Стекло представляет собой твердый раствор смеси солей щелочных и щелочноземельных элементов с кремниевой кислотой. Для получения окрашенных стекол в их состав вводят некоторые металлы. Введение больших количеств свинца придает стеклу особый блеск, его показатель преломления приближается к показателю преломления хрусталя.

7.2.1. МОЮЩИЕ И ПОЛИРУЮЩИЕ СОСТАВЫ ДЛЯ СТЕКЛА

В реставрационной практике встречается несколько видов разрушения стекла: тонкая радужная пленка, отделяющиеся чешуйки, образование гигроскопичных солей („плачущие" стекла) и др. Для массивных изделий из стекла (особенно археологического) возможна как поверхностная, так и сквозная коррозия. В последнем случае предмет становится хрупким, очистить его от продуктов коррозии затруднительно. Наиболее распространенным методом удаления почвенных загрязнений и продуктов коррозии является промывка стеклянных изделий в водно-спиртовой смеси (1 : 1) или в 1 %-м растворе азотной кислоты с последующей промывкой в воде. При наличии на поверхности стекла пористой зернистой корки и при pH водной вытяжки более 7,5 можно применять для очистки стекла щелочные растворы. Например, изделие погружают в 1 %-й раствор едкого натра на 10–30 сут (при постоянном контроле). За это время коррозионный слой и радужная пленка разрушаются, поверхность стекла становится блестящей. Для нейтрализации щелочи изделие после такой обработки ополаскивают 1 %-м раствором серной кислоты и тщательно промывают водой.

Интенсивному загрязнению обычно подвергаются витражи. Трудность очистки витражей заключается в том, чтобы не нарушить металл каркаса – свинец. Жирная копоть, осаждающаяся на стеклах витражей, сорбирует из воздуха воду и кислотные окислы, которые постепенно разъедают стекло. Для очистки витражей применяют смеси моющих средств с гексаметафосфатом натрия и трилоном Б. Введение в такие составы небольших количеств изопропилового спирта (3–5 %) способствует лучшему удалению частиц копоти.

7.2.2. КЛЕИ ДЛЯ СТЕКЛА

Места раскола стекла имеют малоразвитую поверхность и с трудом поддаются склейке. При выборе клея необходимо учитывать, что коэффициенты термического расширения большинства полимерных клеев

и стекла существенно различаются. Меньше всего это различие у клеев на основе эпоксидных смол, причем для снижения разницы в коэффициентах термического расширения в эпоксидные смолы вводят стеклянные микросферы или акриловую пасту.

Вторая сложность при выборе клея – различие в показателях преломления стекла и клея, что делает заметным клеевой шов. Принято считать, что если разница между показателями преломления стекла и клея не превышает 0,04, то клеевой шов будет практически незаметным. Поскольку показатели преломления стекол (археологических, художественных) изменяются в широких пределах (от 1,48 до 1,59), необходимо иметь большой ассортимент клеев с различными показателями преломления. Показатель преломления клея можно изменить добавками некоторых веществ. Так, введение в эпоксидные клеи пластификаторов (дибутилфталата, полипропиленгликоля) значительно снижает их показатели преломления, а введение отвердителей повышает. В последнем случае большое значение имеет соотношение эпоксидная смола : отвердитель. В процессе старения эпоксидных клеев их показатели преломления изменяются незначительно. Применяемые в качестве клеев для стекла эпоксидные смолы и отвердители к ним должны быть бесцветными и, по возможности, не должны окрашиваться при световом или тепловом старении.

Длительное время для склеивания стекла использовали ПБМА, однако высокая пластичность клеевого шва служит причиной постепенной деформации предмета.

Хорошо зарекомендовал себя в качестве клея для стекла 10%-й раствор ПВБ в этиловом спирте. Клеевой шов обладает высокой адгезией, что позволяет склеивать тончайшие фрагменты изделий из стекла, имеющие к тому же гладкие разломы.

В реставрационной практике получили применение также цианакрилатные клеи, характеризующиеся бесцветностью, высокой проникающей способностью, безусадочностью.

7.2.3. ЗАЩИТНЫЕ ЛАКИ ДЛЯ РАЗРУШАЮЩЕГОСЯ СТЕКЛА

Корродированные стекла нуждаются в защите поверхности от внешних воздействий. Для этой цели используют различные лаки. Лаковые пленки на основе сложных эфиров целлюлозы имеют невысокую адгезию и малую стойкость к внешним воздействиям. Модификация, например, ацетобутиратцеллюлозного лака добавлением 10–20% кремнийорганических олигомеров и заменой части растворителя (ацетон, этилацетат) на тетраэтиловый эфир ортокремниевой кислоты (тетраэтоксисилан) или продукты его частичного гидролиза (этилсиликаты 40, 32) повышает адгезию лаковой пленки к стеклу и стойкость к тепловому и световому старению.

Высокой стойкостью к различным внешним воздействиям отличаются пленки фторлоновых лаков, однако почти полное отсутствие адгезии к стеклу ограничивает их применение.

Для укрепления и защиты поверхности стекла хорошо зарекомендовали себя поливинилацетатные лаки, особенно модифицированные дибутилмалеинатом.

Определенный интерес для защиты корродированной поверхности стекла представляют поливинилацетатные и полиакрилатные дисперсии. Полиакрилатные водные дисперсии типа Primal (марки WS 12,24,30,50), близкие по составу и совместимые с акриловой смолой Paraloid B-72, рекомендованы для укрепления и защиты археологического стекла.

Хорошие результаты дают органосилоксановые олигомеры, особенно в сочетании с другими полимерами. Так, надежную защиту поверхности стекла обеспечивает композиция следующего состава, ч. (масс.):

Акриловый сополимер БМК-5	7
Метилфенилсилоксановая смола К-9	2,5
Фторопласт Ф-26л, Ф-42	0,5
Этилацетат	90,0

Каждый компонент растворяют отдельно в части растворителя и растворы смешивают. Пленка лака обладает высокой адгезией к стеклу, стойкостью к тепловому и световому воздействию, а также к водной обработке. После длительного старения сохраняет растворимость в ацетоне, этилацетате и других растворителях.

Полимеры, применяемые для мастиковок и восполнения утрат стеклянных экспонатов должны иметь высокую адгезию, а также близкие к стеклу коэффициенты термического расширения и показатели преломления. Этим требованиям удовлетворяют некоторые эпоксидные и полиэфирные смолы, ПБМА и другие акриловые полимеры. Так, рекомендуется использовать доделочную массу на основе цианакрилатного полимера, в которую вводят наполнители (стеклянные микросферы, аэросил) и пигменты. Наполнители и пигменты замедляют отверждение массы, поэтому в сухую массу вводят 1–2 % порошка норакрила, что способствует более полному и быстрому протеканию реакции отверждения. Такая доделочная масса обладает оптическими характеристиками, близкими к характеристикам стекла.

Для мастиковок и восполнения утрат стекла можно применять составы на основе кремнийорганических олигомеров, например следующий состав, %:

Акриловый сополимер (БМК-5, 40БМ, 80БМ)	20
Метилфенилсилоксановая смола К-9	20
Аэросил	10
Тетраэтоксисилан (или этилсиликат 40)	20
Этилацетат	30

Смесь компонентов выдерживают в закрытом сосуде до получения гомогенной прозрачной массы, после чего наносят на подготовленную поверхность стекла тонким слоем несколько раз с промежуточной сушкой 3–4 ч. Через 1–2 сут масса приобретает высокую твердость и может быть обработана при необходимости механическим способом.

7.3. ФАРФОР И ХУДОЖЕСТВЕННАЯ КЕРАМИКА

Разные по внешнему виду материалы – фарфор, фаянс, бисквит, майолика, терракота, художественная керамика – объединены общим составом: это обожженные массы, основу которых составляют алюмосиликатные минералы – глины с различными добавками. Поверхность изделий из этих материалов может быть либо покрыта глазурью, эмалью или другим стекловидным материалом, либо иметь роспись горячего нанесения под глазурью и поверх нее; изделия могут иметь пористый, незащищенный черепок. От состояния и характера поверхности часто зависит сохранность и степень загрязнения изделия.

7.3.1. ОЧИСТКА ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Трудноудаляемые загрязнения на фарфоре и керамике включают минеральные образования на археологических предметах (оксидно-солевые, в том числе карбонатные и др.), капли и потеки красок, асфальт и битум, природные смолы, остатки пищевых продуктов и продукты их частичного разложения. К стойким загрязнениям относятся остатки различных клеящих материалов, использованных при предыдущих реставрациях. Все эти загрязнения имеют хорошую адгезию к поверхности фарфора и керамики, а в пористые материалы проникают достаточно глубоко.

Минеральные загрязнения осторожно удаляют механическими способами. Для удаления следов реставрационных склеек фарфоровые изделия медленно нагревают в воде при полном погружении. Склейки на основе эпоксидных и поливинилбутиральных клеев набухают в горячей воде, после чего их легко удалить с поверхности механическим способом.

Для удаления загрязнений органической природы применяют растворители: этиловый спирт, уайт-спирит, ацетон, хлорированные углеводороды. Хорошо удаляют органические загрязнения различные смывки, например, смесь диметилформамида с толуолом, смывки АФТ-1, ВЭПОС. Можно использовать водные растворы полифосфатов натрия, содержащие различные ПАВ. Все эти моющие средства являются легкоподвижными жидкостями, что затрудняет их применение.

Хорошие результаты при очистке фарфора и керамики дают композиции на основе полимерных пленкообразователей – Na-КМЦ, ПВС, ПВАД. В состав моющих композиций вводят глицерин в качестве пластификатора, этиловый спирт и аммиак для усиления моющего действия. Наиболее трудноудаляемые загрязнения с керамических поверхностей

могут быть растворены и удалены вместе с пленкой композицией следующего состава, ч. (масс.):

Поливиниловый спирт	20–30	ПАВ (алкилсульфонат	0,1–0,7
Этилендиамин	5–10	натрия, алкилдиметил-	
Диметилсульфоксид	5–10	аминоксид, синтанол)	
Циклогексанон	5–10	Вода	До 100
Глицерин	5		

Соотношение компонентов уточняют при пробных расчистках. Вязкую очищающую композицию наносят на очищаемый участок слоем толщиной 2–4 мм и прикрывают полиэтиленовой пленкой. Через 30–40 мин (иногда через больший промежуток времени) снимают полиэтиленовую пленку и пленку композиции вместе с загрязнениями удаляют механическим путем (шпателем, тампоном и т. д.) или струей воды.

7.3.2. СКЛЕИВАНИЕ И УКРЕПЛЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ФАРФОРА И КЕРАМИКИ, ВОСПОЛНЕНИЕ УТРАТ

Для склеивания изделий из фарфора и керамики применяют ограниченный круг клеящих веществ: глютиновые клеи, воскосмоляные мастики, ПВБ, ПБМА, эпоксидные смолы, в последнее время также цианакрилатные и кремнийорганические клеи. Известно также применение известково-казеиновых клеев и клеев на основе жидкого стекла.

Наиболее удобны в работе цианакрилатные клеи. Низкая вязкость, отверждение за счет содержащейся в воздухе воды, образование тонкого клеевого шва, быстрота схватывания – все это делает эти клеи незаменимыми при реставрации музейных экспонатов из фарфора и керамики. При склеивании больших и тяжелых фрагментов применяют эпоксидные клеи, которые обеспечивают значительную механическую прочность клеевого шва. Для склеивания керамики можно применять шеллачные лаки. 30%-й спиртовый раствор шеллака наносят на обе поверхности разлома, соединяют и выдерживают при сжатии до полного испарения растворителя. Целесообразно наносить шеллачный лак на разогретые поверхности, которые соединяются в нагретом состоянии. ПВБ применяют в виде спиртового раствора, который наносят на предварительно пропитанные спиртом поверхности разлома.

В качестве пропиточных составов для укрепления керамики предложены: 1%-й раствор нитрата целлюлозы в смеси ацетона и амилацетата, 10–20%-е растворы ПВА в ацетоне, 10–25%-е растворы ПБМА в ацетоне или толуоле, 2–5%-е растворы ПВБ в этиловом или изопропиловом спирте. Эти же полимеры могут быть использованы и для склеивания фрагментов керамических изделий.

Эффективным способом укрепления слабообожженных неглазурованных керамических изделий является их пропитка растворами кремнийорганических соединений. Высокая проникающая способность 10–20%-х растворов метилфенилсилоксановых олигомеров и полиметилсилазанов, а также их смесей дает возможность провести глубинную пропитку как при полном погружении изделий и их фрагментов в раствор, так и при многократном кистевом нанесении раствора.

После укрепления керамического черепка может быть проведено удаление растворимых солей и гипса. С этой целью предмет обкладывают слоем мокрой измельченной бумаги толщиной 1–1,5 см и заворачивают в полиэтиленовую пленку. Для предупреждения развития биоразрушителей в воду добавляют 0,5–1,0% спиртового раствора тимола. Диффузия солей из глубины керамического черепка происходит медленно, поэтому процесс длится несколько месяцев, причем мокрую бумагу необходимо менять каждые 2–3 недели.

Осыпающиеся красочные слои и участки частично разрушенной (рыхлой) керамики могут быть укреплены 5%-м раствором полиамида (Calaton CB) в метиловом или этиловом спирте. Этот состав, а также другие полиамидные и полиакриламидные клеи образуют прочные и эластичные, не имеющие блеска пленки.

Доделочные массы для керамики обычно готовят на основе гипса, добавляя в воду затворения глютиновые клеи, ПВАД, ПМАК, а также различные добавки для замедления схватывания и повышения прочности отливок – азотную, щавелевую, лимонную кислоты, гидроксонитрат алюминия $AlOH(NO_3)_2$, борную кислоту, буру. Все эти добавки вводят в количестве 1–5%.

Гипс высокой прочности получают при введении в воду затворения до 20% ПВАД. Его отливают в форму из силиконовой резины (виксинт, сиэласт и др.) и после полного отверждения отливку обрабатывают, укрепляют пропиткой водными 10–20%-ми растворами ПВАД, тонируют акварельными красками, при необходимости расписывают тверым золотом и покрывают бесцветным защитным лаком.

Применение в качестве воды затворения гипса 30–50%-го раствора ПМАК позволяет получать доделочную массу, затвердевающую в течение 12–24 ч и образующую фарфороподобную плотную, высокопрочную и нехрупкую массу. Отливки обрабатывают механическими способами, полируют, прописывают акварельными красками и покрывают бесцветными лаками.

Доделочные массы для фарфора, керамики, цветного камня можно приготовить введением соответствующего наполнителя (гипс, мраморная или керамическая тонкая крошка, тонкомолотый цветной камень) в следующие растворы: ПВБ и полиметилфенилсилоксановая смола К-9 (1 : 2) в этиловом спирте, акриловый сополимер БМК-5 и полиметилфенилсилоксановая смола К-9 (2 : 1) в ацетоне, ПБМА и полиметилфенилсилоксановый лак КО-921 (1 : 1) в ксилоле.

Высокую прочность доделки приобретают достаточно медленно. Ускорение твердения и получение хорошего соединения с реставрируемым изделием достигается добавлением к смеси 10–20% (по отношению к метилфенилсилоксановому олигомеру) полиметилсилазана МСН-7.

Для приготовления доделочной массы с керамической крошкой в качестве связующего можно использовать 50%-й раствор в ксилоле или толуоле метилфенилсилоксановой смолы К-9 в смеси с алкилалкоксисиланами и этилсиликатами. Механические свойства композитов

регулируют, варьируя соотношение минеральной и кремнийорганической частей.

Композиты на основе смесей полимер – КОС характеризуются низкой гигроскопичностью, близки по механическим и оптическим свойствам к фарфору, керамике, мрамору и цветному камню, имеют высокую адгезию к поверхности, предварительно насыщенной растворами кремнийорганических полимеров. Высокая атмосферостойкость позволяет применять такие композиты для доделок при реставрации декоративных керамических элементов и расписных панно на фасадах зданий, причем последующая роспись керамическими красками, затертыми на кремнийорганическом связующем, обеспечивает их долговечность.

Для восстановления и реставрации росписи на фарфоре и керамике применяют масляные или акварельные краски с последующей фиксацией рисунка защитным лаком. При реставрации живописных панно на фасадах зданий, выполненных из керамики, применяют керамические краски, затертые на кремнийорганическом связующем.

Тонкотертые, отмученные и высушенные керамические краски затирают на кремнийорганическом лаке КО-921, с которым они постепенно образуют стекловидную массу. Этот процесс можно ускорить, вводя в полиметилфенилсилоксановый лак 10–20% полиметилсилазана МСН-7. Жизнеспособность таких красок 3–5 ч, что необходимо учитывать при их приготовлении. После полного отверждения краски покрывают 20%-м раствором смеси силоксан – силазан (3 : 2).

В качестве защитных лаков для фарфора и керамики рекомендуют растворы эпоксиакрилатных сополимеров (А-20, А-8) как самостоятельно, так и в смеси с полиметилфенилсилоксановым лаком КО-921 и полиметилсилазаном МСН-7. Применяют также лаки на основе эфиров целлюлозы (ЭЦ, АБЦ) с добавками ПВБ, сополимера БМК-5. Высококачественное защитное покрытие дают фторлоновые лаки, модифицированные раствором сополимера БМК-5 и полиметилфенилсилоксановой смолы К-9 в этилацетате.

Твердые покрытия с высокой адгезией к стеклу, фарфору, керамике могут быть получены из 5–10%-х растворов полиорганосилоксановых смол (К-9, К-47, К-42, К-101) в ксилоле или толуоле при добавлении к ним перед нанесением равного объема 10%-го раствора полиметилсилазана МСН-7 в ксилоле.

7.3.3. ДЕРЕСТАВРАЦИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ФАРФОРА И КЕРАМИКИ

Для склеивания изделий из фарфора и керамики, а также в качестве покровных защитных лаков используется широкий круг полимерных материалов. Поэтому дереставрация, т. е. разъединение склеенных частей, требует тщательного подбора средств. Наиболее простым и вполне безопасным для изделий из фарфора является медленный нагрев в дистиллированной воде или в воде с добавлением ПАВ (в простейшем случае – мыла). Вода постепенно проникает под пленку клея, клей практически всегда отличается от фарфора коэффициентом термического расшире-

ния и имеет определенное набухание в воде. Это способствует отделению клеящего материала от стенок фарфорового изделия.

Для удаления полимерных лаков и клеев можно применять органические растворители – этиловый спирт, ацетон, ксилол, уайт-спирит, хлорированные углеводороды (перхлорэтилен, тетрахлорметан, простые и сложные эфиры и т. д.). Клеи на основе шеллака и воскосмоляных мастик удаляют при дереставрации с помощью пиридина, смесей циклогексанона, циклогексанола и этилендиамина.

Если изделия из фарфора были склеены клеями на основе термореактивных полимеров (эпоксидные и полиэфирные смолы, клей БФ), для дереставрации на клеевой шов накладывают ткань, смоченную растворителем, в котором данный полимер набухает (или частично растворяется).

Клеевые швы и покрытия на основе эпоксидных и полиэфирных смол удаляют с фарфора 15 %-м раствором бензолсульфокислоты в диметилформамиде.

Наиболее прочные клеевые швы и лаковые покрытия могут быть размягчены и удалены различными смывками, например смывкой АФТ-1.

Глава 8

ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В РЕСТАВРАЦИИ ТКАНЕЙ

8.1. ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ И РЕСТАВРАЦИИ ТКАНЕЙ

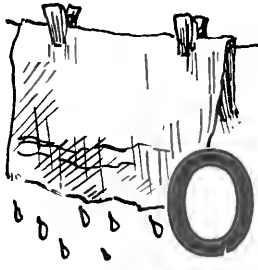
Ткани в музеях — особая группа материалов с присущими только им условиями бытования до поступления в музей и вероятностью подвергаться атакам биоразрушителей на всех этапах своего существования. Консервация ветхих тканей, особенно археологических, – трудная и в каждом отдельном случае индивидуальная реставрационная задача. Волокно ткани (растительного или животного происхождения), как и всех органических материалов, подвержено старению, его очистка и укрепление при необходимости сохранения структуры, цвета и эластичности не всегда достижимы.

Ткани на солнечном свету достаточно интенсивно разрушаются. По стойкости к световому воздействию ткани могут быть расположены в ряд:

Шелк > Хлопчатобумажная > Льняная > Шерстяная.

Красители могут замедлять или ускорять процесс деструкции.

Сложность реставрации текстиля определяется несколькими причинами: 1) разнообразием изделий (ковры, одежда, головные уборы, обувь, предметы домашней и церковной утвари, ткани, тканые украшения и т. д.); 2) разнообразием материалов, из которых эти изделия изготовлены (разные виды целлюлозных и белковых волокон, волокна из различных синтетических полимеров); 3) дополнительными факторами (красители, различные виды росписи, накладные украшения и детали, вышивка и др.); 4) сохранностью (археологические ткани, экспонаты из хранилищ церквей и монастырей, изделия, находившиеся в пользовании, вещи, поступившие в музей сразу после изготовления, и др.). Все это разнообразие требует специфических методов реставрации, которые должны учитывать особенности материалов и приемов их изготовления, степень разрушенности (сохранности) и природу загрязнений.



8.2. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА В РЕСТАВРАЦИИ ТКАНЕЙ

Очистка тканей от загрязнений является сложной задачей из-за наличия рисунков, красочных пятен, разнородности материала нитей, присутствия декоративных элементов изделия (золотое

шитье, бисер, жемчуг и т. д.). Поэтому для общей или локальной очистки изделий применяют как водные, так и безводные системы очищающих средств.

Очистке водными растворами моющих средств могут быть подвергнуты: 1) ткани, имеющие общие загрязнения, кроме смол, восков, лаков, продуктов коррозии металлов; 2) ткани, которые сохранили достаточную прочность волокна; 3) ткани, неокрашенные или имеющие прочную, не линяющую в воде окраску; 4) одежда и ткани, изготовленные из однородного материала. Сочетание разных волокон (шерсть, шелк, хлопок, лен) после водной обработки может вызвать различную усадку, которую бывает трудно исправить.

Очистка тканей путем обработки в водных растворах моющих средств — нелегкая и ответственная операция. Вода для этой обработки должна быть мягкой — снеговая, дождевая или дистиллированная, при этом следует учитывать, что в дождевой и снеговой воде могут присутствовать кислотные окислы из промышленных выбросов.

В качестве моющих средств рекомендуется использовать банное или детское мыло или неионогенные ПАВ. Для общей очистки тканей готовят раствор, содержащий до 3 г мыла на 1 л воды. Мыло целесообразно предварительно замачивать в воде, чтобы оно легко растворялось. После полного растворения мыла раствор взбивают до пышной пены. Так же поступают и при работе с ПАВ.

Прочные ткани погружают в раствор и расправляют в нем. В первой смене раствора тканое изделие выдерживают от 1 до 3 ч (в зависимости от степени загрязнения и прочности красок). При этом ткань должна либо пребывать в движении, либо находиться в движущемся растворе. После этого ткань извлекают из раствора (или сливают раствор) и промывают чистой водой. Если этой обработки недостаточно, то оставшиеся загрязнения необходимо удалить в новой порции моющего раствора. Ткань можно обрабатывать в растворе мягкой кистью или губкой.

Ворсовые ткани и ковры моют в растворе кистью по направлению ворса. Во всех случаях при работе с исторической тканью во избежание нарушения целостности волокон не следует применять механических воздействий (трение, отжим, выкручивание), так как в мокром состоянии ткани менее прочны.

Плохо сохранившиеся, ветхие ткани раскладывают на стекле, обтянутом марлей, и на этой подложке погружают в кювету с моющим раствором. В растворе при легком покачивании кюветы ткань выдерживают 30 60 мин, после чего раствор моющего средства меняют. Можно обрабатывать ткань в растворе мягкой кистью по направлению нитей. Очищенную ткань промывают в кювете теплой, затем холодной водой до полного удаления моющего средства. Промытую ткань вместе с твердой подложкой подсушивают в наклонном положении, переносят на разложенный хорошо впитывающий воду (гигроскопический) материал и закатывают в него. Гигроскопический материал по мере намокания заменяют на сухой. Окончательную сушку проводят на фильтровальной бумаге без применения вентиляторов и тем более теплого воздуха.

Традиционными моющими средствами для экспонатов из текстиля являются нейтральные или малощелочные мыла типа детского. Избыток щелочи может разрушать при стирке шерстяные и шелковые ткани. Большие возможности представляют для общей очистки текстильных изделий синтетические моющие средства (СМС), которые одинаково хорошо моют в мягкой, жесткой, а некоторые – даже в морской воде. Они не взаимодействуют с солями жесткости воды, а также солями на тканях (археологические ткани) или при взаимодействии с солями образуют легкоудаляемые с ткани соединения.

Наиболее распространенными СМС являются анионоактивные ПАВ: сульфатированные жиры и масла, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты и др.

Первичные алкилсульфаты являются прекрасными моющими веществами, которые дают обильную и устойчивую пену. На основе первичных алкилсульфатов промышленностью выпускаются СМС „Новость", „Дон", „Светлана" и др. Вторичные алкилсульфаты, к которым относится, в частности, широко применяемое в реставрации моющее средство „Прогресс", характеризуются более низкой моющей способностью.

К алкиларилсульфонатам относится сульфонол НП-1 – додецилбензолсульфонат натрия, который обладает хорошими моющими свойствами. Однако сульфонол НП-1 плохо поддается разложению микроорганизмами в сточных водах, что ограничивает его использование. К тому же водные растворы сульфонола НП-1 вызывают коррозию металлов.

Сульфонол НП-3 аналогично сульфонолу НП-1 представляет собой додецилбензолсульфонат натрия, однако его алкильная группа $C_{12}H_{25}$ имеет линейное, а не разветвленное, как в сульфоноле НП-1, строение, поэтому он обладает сравнительно хорошей биохимической разлагаемостью в водоемах. Моющая способность сульфонола НП-3 выше, чем у других сульфонолов. Выпускается он в виде 50%-й пасты, содержащей 95% активного вещества.

Моющее вещество ДНС – динатриевая соль алкилсульфоянтарной кислоты является основой (часто в композиции с другими моющими веществами) СМС „Новость-С", „Ладога" и др.

Катионоактивные ПАВ обладают слабыми моющими свойствами, но довольно сильным бактерицидным и фунгицидным действием. Эти вещества находят широкое применение для стерилизации посуды, инструментов, рук, ими можно дезинфицировать раны. Некоторые из них (например, катамин АБ) находят применение в реставрации для антисептирования пораженных грибами произведений искусства и защиты растворов клеев от плесневения. Для предотвращения развития микроорганизмов применяют водно-спиртовый раствор катамина АБ с концентрацией 0,002%, для уничтожения микроорганизмов – 0,5–1%.

К неионогенным СМС относятся: оксиэтилированные жирные спирты – синтанол ДС-10 (СССР), тергитол-15S (США), вольпо-3, кродофос; оксиэтилированные алкилфенолы, на основе которых вырабатываются продукты ОП-7, ОП-10, ОП-20, хорошо растворимые в воде, являющиеся хорошими эмульгаторами, смачивателями и моющими агентами; ал-

килоламиды, которые в смеси с другими моющими веществами применяются для стабилизации пены и усиления моющего действия в жидких моющих средствах для мытья посуды, в шампунях для мытья волос. Алкилоламиды предохраняют металлы от коррозии.

Для стабилизации пены и усиления моющего действия служат также окиси аминов, которые могут быть и самостоятельными моющими веществами. В частности, на их основе разработаны моющие составы с ферментными добавками, применяемые в реставрации экспонатов из кости, тканей и бумаги. Окиси аминов очень хорошо растворяются в воде и не удерживаются тканями.

В СМС часто вводят ряд добавок, например до 1% Na-КМЦ. В присутствии Na-КМЦ отмытые загрязнения лучше удерживаются в моющем растворе и не оседают обратно на ткань, благодаря чему достигается высокая белизна льняных и хлопчатобумажных тканей.

Средства для стирки шерстяных и шелковых тканей, а также тонких и цветных тканей приготовляют в основном из первичных алкилсульфатов C_{12}–C_{16}, сульфата натрия (электролит) и небольшого количества алкилоламидов (до 2%). Иногда добавляют немного гексаметафосфата или гидрокарбоната натрия для создания слабой щелочной среды. Жидкие препараты для стирки шерстяных и шелковых тканей не содержат электролитов. В них (например, в „Рось", „Рица", „Экстра") вводят несколько больше алкилоламидов, а также мочевину.

СМС универсального назначения (например, „Лотос"), предназначенные для тканей из смеси природных и синтетических волокон, изготовляют из смеси алкилсульфатов и алкиларилсульфонатов, неионогенных ПАВ типа ОП, полифосфата натрия, алкилоламидов, Na-КМЦ и оптических отбеливателей.

СМС для стирки хлопчатобумажных и льняных тканей содержат кроме ПАВ значительные количества полифосфата натрия и кальцинированной соды, химические и оптические отбеливатели и не могут быть рекомендованы для применения в реставрации.

Жидкие средства для мытья волос (шампуни) готовят на основе вторичных алкилсульфатов с добавлением этилового спирта, глицерина, отдушек и т. д. Наличие эфирных масел, удерживающихся тканями, ограничивает применение этих материалов в реставрации.

Эффективным способом удаления специфических загрязнений (белкового или жирового происхождения) является обработка теплыми растворами ПАВ с добавлением ферментов. Такие растворы позволяют осуществлять дереставрацию экспонатов, дублированных или подклеенных с помощью мучного, крахмального, желатинового, казеинового, мездрового или осетрового клея.

Ферменты – биологические катализаторы, образующиеся в живых организмах и представляющие собой вещества белковой природы. Преимущество ферментных препаратов перед другими средствами очистки от специфических загрязнений зависит от двух особенностей действия ферментов: 1) выраженной специфичности ферментов, позволяющей избирательно вовлекать в реакцию только определенные вещества, и

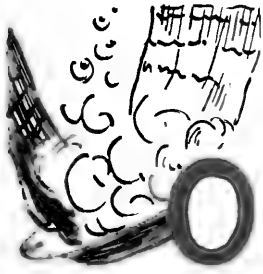
2) высокой каталитической активности ферментов, благодаря которой за короткие промежутки времени протекают значительные химические превращения в мягких реакционных условиях. Специфичность действия проявляется в том, что каждый фермент действует только на одно вещество или группу сходных веществ. Так, фермент липаза гидролизует жиры, протеаза – белки, амилаза – крахмал.

Для осуществления ферментных реакций необходимо соблюдение определенных условий: температура раствора 30–50 °С, pH 4–8; отсутствие ингибиторов ферментов (солей тяжелых металлов – серебра, ртути, меди) и большинства органических растворителей, в том числе и этилового спирта. При температурах выше 50 °С ферменты неактивны.

Ферменты хорошо сочетаются со многими ПАВ и моющими средствами, в том числе и с используемыми в реставрационной практике синтанолом ДС-10, алкилдиметиламиноксидом, метаупоном и др. Сочетание ферментов с ПАВ дает возможность удалять не только белково-жировые, но и сцементированные ими пылевые и пигментные загрязнения. Ниже приведены некоторые моющие составы, представляющие собой композицию ферментов с ПАВ, ч. (масс.)

	I	II	III	IV	V	VI
Ферменты						
липаза	0,1	–	–	0,1	0,1	0,5
протеаза	–	1,0	–	1,0	1,0	2,0
амилаза	–	–	1,0	1,0	1,0	2,0
ПАВ:						
синтанол ДС-10	2,0	–	–	2,0	–	–
алкилдиметиламиноксид	–	1,0	–	–	1,0	–
метаупон	–	–	2,0	–	–	2,0
Вода	До 100 ч. (масс.) общего количества раствора					

Растворы ферментов при длительном хранении теряют активность, поэтому их необходимо готовить из расчета на 3–5 дней. Для приготовления рабочего раствора навеску фермента растирают с небольшим количеством холодной воды до получения равномерной увлажненной массы, затем прибавляют при перемешивании еще некоторое количество воды и после этого – отдельно приготовленную остальную часть раствора.



8.3. ОТБЕЛИВАЮЩИЕ СРЕДСТВА

тбеливание льняных холстов солнечным светом – древнейший способ изменения цвета тканей, сохранивший свое значение до наших дней.

В реставрационной практике в настоящее время для отбеливания тканей широко применяют различные химические препараты, в первую

очередь неорганические хлорсодержащие вещества – хлор, оксид хлора(IV), хлорную воду, хлорную известь, которые относятся к сильнейшим окислителям и могут разрушать волокно. Более предпочтительными отбеливателями являются хлорамины, водные растворы которых проявляют не только отбеливающее, но и антисептическое действие. В качестве эффективного отбеливающего средства для тканей и бумаги применяют водные 5–7%-е растворы хлорамина.

Хлорамин Т – натриевая соль *п*-толуолсульфохлорамида, кристаллизирующаяся с тремя молекулами воды (N-хлортолуолсульфамиднатрийтригидрат):

$$[CH_3C_6H_4SO_2NCl]Na \cdot 3H_2O.$$

Хлорамин Б – аналогичное производное бензола – натриевая соль бензолсульфохлорамида (N-хлорбензолсульфамиднатрийтригидрат):

$$[C_6H_5SO_2NCl]Na \cdot 3H_2O.$$

Технические хлорамины – белые или слегка желтоватые порошки с легким запахом хлора. В воде хорошо растворяются, образуя растворы слабо-желтого цвета. С повышением температуры растворимость хлораминов повышается: так, при 10 °С в воде растворяется 12,5% хлорамина, а при 100 °С – до 300%. Хлорамины нерастворимы в хлороформе, бензоле, эфирах.

Технические хлорамины содержат 25–29% активного хлора. Сухие соли устойчивы и могут храниться неограниченно долго. Водные растворы, особенно концентрированные, тоже достаточно устойчивы, однако их устойчивость резко снижается при воздействии дневного света (или УФ-излучения), а также в присутствии солей, содержащих такие катионы, как аммоний, железо, медь.

Хлорамин – окислитель мягкого действия, его окислительная способность растет в кислой среде и при повышении температуры. При комнатной температуре 2–10%-ми водными растворами хлорамина можно проводить как общую обработку ткани, так и тампонирование отдельных ее участков. После этого необходимо тщательно и длительно промывать ткань дистиллированной водой. При отбеливании раствором хлорамина, подкисленным уксусной кислотой (2–6% хлорамина и 0,5–1,0% уксусной кислоты, pH 4–5), у льняных и хлопковых тканей могут снижаться прочностные показатели, поэтому обработку необходимо проводить быстро. После отбеливания ткань следует промыть, обработать 1%-м раствором аммиака в течение 5–10 мин и еще раз тщательно промыть дистиллированной водой. Пятна плесени могут быть удалены с ткани обработкой в 5–6%-м растворе хлорамина, нагретом до 60–80 °С. Цветные пятна исчезают при этом за 5–10 мин.

Для отбеливания тканей применяют также оксид хлора(IV) и хлорит натрия. Хлорит натрия, существующий как в безводной форме $NaClO_2$, так и в форме кристаллогидрата, имеет слабый специфический запах хлора и озона и легко растворим в воде. Под действием кислот и

таких восстановителей, как формальдегид, из раствора хлорита натрия выделяется газообразный оксид хлора(IV) ClO_2, который и является отбеливающим реагентом. Процесс отбеливания можно проводить либо в 2%-м растворе хлорита натрия, к которому добавлен 37%-й формалин из расчета 25–30 мл на 1 л раствора, с последующей промывкой в воде, либо при воздействии газообразного оксида хлора(IV) на увлажненную ткань в закрытом боксе. В последнем случае промывку можно не проводить, хотя следует учитывать, что обесцвеченные вещества пигментных загрязнений остаются в толще волокна и их окраска через некоторое время может восстановиться. Перед отбеливанием рекомендуется провести общую очистку ткани в растворе неионогенных ПАВ (ОП-7, ОП-10, синтанол ДС-10).

В практике отбеливания тканей известно применение пероксида водорода. Этот отбеливатель может разрушать целлюлозные волокна. Для предотвращения разрушения волокон отбеливание рекомендуется проводить в нейтральной и слабощелочной среде.

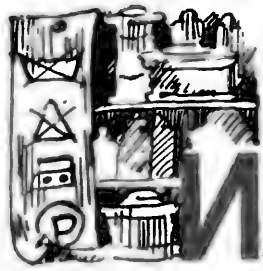
Для удаления пигментных пятен используют 3%-й аммиачный раствор пероксида водорода, смесь равных объемов 6%-го раствора пероксида водорода и этилового спирта и некоторые другие составы на основе пероксидов водорода, натрия, бария.

Можно осуществлять отбеливание тканей и бумаги с помощью гипохлорита натрия и гипохлорита калия (жавелевая вода). Гипохлориты обладают высоким окислительным действием и могут вызывать значительные разрушения волокон тканей. Для отбелки используют жавелевую воду с содержанием активного хлора до 0,48 г/л и pH 11,0–11,8. После выдержки в жавелевой воде в течение 2 ч ткань переносят в ванну с 0,5%-м раствором тиосульфата натрия, а затем тщательно промывают.

В качестве окислителя широкое применение получил перманганат калия. Участки ткани с пигментными пятнами (в том числе, чернильными) смачивают 1%-м раствором перманганата калия, подкисленным ортофосфорной кислотой (0,5%), после чего обрабатывают 5%-м раствором тиосульфата натрия. Для удаления пятен оксида марганца(IV) применяют растворы щавелевой и лимонной кислот. Характерно, что отбеливание в растворах перманганата калия и лимонной кислоты оказывает минимальное разрушающее воздействие на волокна.

На светлых тканях встречаются пятна желтого, оранжевого и коричневого цветов, обычно именуемые „железными". По своему происхождению эти пятна могут быть разделены на три группы: собственно железные, т. е. образованные продуктами коррозии железа; грибковые, окрашивающие ткань за счет продуктов метаболизма; пятна, не содержащие железа.

Пятна первых двух групп могут быть удалены растворами щавелевой кислоты или 5–10%-ми водными растворами трилона Б, пятна третьей группы – только при частичной или полной обработке ткани отбеливающими составами. При наличии пятен второй группы желательно проводить общую антисептическую обработку ткани.



8.4. СРЕДСТВА ДЛЯ „СУХОЙ" (БЕЗВОДНОЙ) ОЧИСТКИ ТКАНЕЙ

Использование воды и водных растворов для очистки ветхих и археологических тканей недопустимо. В этих случаях применяют композиции на основе предельных, хлор- и фторсодержащих (хладонов) углеводородов. Они обладают хорошей моющей способностью, быстро и полностью испаряются из ткани, хорошо извлекают из ткани жировые загрязнения.

Для общей очистки тканей применяют уайт-спирит, бензин. При сушке тканей после обработки этими растворителями возможно воспламенение, поэтому все чаще для очистки тканей используют хлорированные углеводороды – тетрахлорметан (четыреххлористый углерод), дихлорэтан, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен (перхлорэтилен). Перхлорэтилен имеет ряд преимуществ перед другими растворителями: он негорюч и не образует с воздухом взрывоопасные смеси, не смывает с тканей красители, не разрушает металлические нити (золотое шитье) и другие материалы декоративных накладных деталей, полностью испаряется из ткани при комнатной температуре.

Находят применение при очистке тканей спирты, в том числе и многоатомные. Некоторые загрязнения могут быть удалены этиловым спиртом, иногда с добавлением скипидара. Бутиловый и другие спирты являются хорошими растворителями для многих загрязнений, а в смеси с предельными и хлорированными углеводородами, циклогексанолом и циклогексаноном образуют энергичные очищающие композиции. Глицерин и низкомолекулярные полиэтиленгликоли вводят в составы для очистки тканей не только как очищающие средства, но главным образом для регулирования влажности волокон текстильных изделий после обработки

Одна из наиболее важных и сложных операций при реставрации экспонатов из текстиля – удаление пятен. Сложность этой операции определяется многообразием загрязняющих веществ, волокнистой структурой материала, а также возможностью повреждения экспоната при неправильном применении тех или иных препаратов, предназначенных для удаления пятен.

Способ удаления пятен зависит от состава пятнообразующих загрязнений. Все встречающиеся на экспонатах из текстиля пятна загрязнений по природе загрязняющих веществ условно можно разбить на четыре основные группы, содержащие: а) жировые вещества и жирорастворимые красители; б) белковые вещества; в) таннины и другие красящие вещества растительного происхождения; г) соли и оксиды металлов (особенно для археологических тканей).

Удаление пятен от жировых и жироподобных веществ не представляет особого труда, если эти пятна свежие. Почти все они растворяются в большинстве органических растворителей. Однако в реставрационной практике обычными являются загрязнения застарелые, подвергнувшиеся длительному воздействию света, тепла, переменной влажности, других загрязнений и неудачных удалений. Все эти факторы способствуют превращению пятен в трудноудаляемые, прочно связанные с тканью. Часто жиры (растительные масла) входят во многие другие вещества в качестве основы или добавок. К жировым загрязнениям относят также пятна от смол, лаков, восков, минеральных масел, нефти и тяжелых нефтепродуктов (асфальты, битумы, мазут), дегтя, красок. Все эти загрязняющие вещества объединяет их способность растворяться в органических растворителях, однако они настолько разнообразны по составу, что в каждом конкретном случае приходится подбирать специальные растворители или их смеси.

Нередко на тканях встречаются пятна от веществ растительного происхождения (таннинов, красителей, гуминовых веществ – последние особенно часто присутствуют на археологических тканях) – это пятна от чая, кофе, вина, фруктов, различных трав и цветов, чернил, туши. Некоторые из этих загрязнений могут вступать в химические реакции с волокном тканей, и тогда для их удаления необходимо применять вещества, способные разрушать связь загрязнения с волокном, не повреждая при этом окраски ткани. Прочность связи волокон с загрязнениями зависит от длительности их нахождения на ткани, поскольку под влиянием света и кислорода воздуха загрязнения, содержащие красители и таннины, прочно закрепляются на тканях. Пятна белкового происхождения могут быть удалены моющими средствами с ферментными добавками, пятна от различных металлов – средствами, содержащими специфические растворители.

Общая очистка в безводных составах может быть интенсифицирована введением в органические растворители специальных добавок – усилителей чистки (детергенты). Наиболее распространенным детергентом является обыкновенное жировое мыло, которое добавляют при чистке в бензин для уменьшения его горючести и взрывоопасности. Эта добавка улучшает очистку и ускоряет ее.

Усилители безводной очистки обычно состоят из 3–5 компонентов, основными из которых являются различные ПАВ. Из анионоактивных ПАВ используются алкиларилсульфонаты, сложные эфиры сульфированных жирных кислот, сульфаты жирных спиртов и т. д.; из неионогенных ПАВ – оксиэтилированные жирные спирты и кислоты, амиды и амины жирных кислот, алкилфенолы.

Промышленность выпускает различные типы усилителей. Для интенсификации очистки тканей из натуральных хлопковых и шерстяных волокон три- и тетрахлорэтиленом применяют усилители марок УС: УС-28, УС-28А, УС-28Б, УС-28К, УС-Б-2, УС-Ф и Универсальный; при чистке в уайт-спирите и тяжелом бензине рекомендуется применять усилители УС-29, УС-29А, УС-ТБ, Универсальный. Все эти усилители вводят

в моющие композиции в количестве 0,5–10 г/л. Ниже приведены составы некоторых усилителей, %:

УС-28	
Авироль	30
Сульфонол	20
Эмульгатор ОП-10	15
Изопропиловый спирт	15
Лецитин	10
Циклогексанол	5
Вода	5

УС-28К	
Оксифос Б	30
Сульфонол	20
Эмульгатор ОП-10	15
Изопропиловый спирт	15
Лецитин	10
Циклогексанол	5
Вода	5

УС-Ф	
Сулфонол	30
Синтамид-5	20
Синтанол ДС-10	15
Изопропиловый спирт	15
Алкилсульфонат	10
Циклогексанол	10

УС-ТБ	
Авироль	20
Этилцеллозольв	20
Алкилсульфонаты	15
Синтамид-5	15
Циклогексанол	10
Диэтаноламид	5
Вода	15

Олимпийский	
Оксифос Б	30
Сульфонол НП-3	25
Диэтаноламид	20
Изопропиловый спирт	15
Циклогексанол	10

Универсальный	
Изопропиловый спирт	50
Синтанол ДС-10	30
Катамин Б (или катамин АБ)	20

Усилитель УС-28 – густая жидкость коричневого цвета с высокими моющими, диспергирующими и антиресорбционными свойствами. УС-Ф – концентрированный усилитель, применяемый для повышения качества очистки тканей, изготовленных из различных волокон, в три- и тетрахлорэтилене, а также изделий из натуральной кожи, велюра, меха в хладонах 11 и 113. Усилитель УС-ТБ – композиция из анионоактивного ПАВ, антистатика и растворителей, эффективно работающая в уайт-спирите и тяжелом бензине. Усилитель „Олимпийский" придает органическим моющим системам высокие моющие и антиресорбционные свойства.

Усилитель Универсальный проявляет высокое моющее, антистатическое и бактерицидное действия в трихлорэтане, перхлорэтилене и уайт-спирите. Количество вводимого в моющий раствор усилителя варьируется в зависимости от цели и способа обработки ткани: для достижения моющего и антистатического действия достаточно 0,5 г/л; для получения, кроме того, дезинфицирующего эффекта необходимо вводить до 10 г/л в хлорированные растворители и 20 г/л уайт-спирит. Усилитель Универсальный может быть использован и в водных растворах.

Специальные средства для удаления различных загрязнений (жировые, восковые, пятна от пищи, пота) либо вводят в моющие составы наряду с усилителями, либо используют самостоятельно для предварительной обработки пятен загрязнений. Ниже приведены составы таких средств, %:

СПЗ-1		СПЗ-2	
Синтанол ДС-10	20	Уайт-спирит	28
Авироль	20	Синтанол ДС-10	20
Этилцеллозольв	18	Авироль	20
Изопропиловый спирт	15	Этилцеллозольв	15
Циклогексанол	15	Скипидар	15
Моющее средство „Прогресс"	2	„Прогресс"	2

Находят применение водноорганические эмульсии, позволяющие вводить в хлорсодержащие органические растворители 10—30% воды. С этой целью применяют эмульгаторы следующего состава, %:

АМ-31		КМ-31	
Авироль	30	Катамин АБ	30
Моноалкилоламиды	10	Моноалкилоламиды	10
Перхлорэтилен	60	Перхлорэтилен	60

Авироль относится к анионоактивным ПАВ и представляет собой бутилоктадеканоато-9-сульфат аммония. Авироль хорошо смешивается с водой, образуя однородную эмульсию, устойчивую в кислой и щелочной средах. Авироль хорошо растворяется в хлорированных и нефтяных растворителях, эфирах, спиртах. С минеральными маслами смешивается неограниченно, с катионоактивными ПАВ образует осадок.

В реставрации тканей используются и препараты для удаления локальных пятен загрязнений.

Ниже приведены составы некоторых препаратов, %:

Препарат „Эдамол"		Препарат „Эванол"	
Перхлорэтилен	54	Перхлорэтилен	45
Этилцеллозольв	20	Изоамиловый спирт	21
Изоамиловый спирт	10	Бензиловый спирт	12
Циклогексанол	4	Синтанол ДС-10	10
Декалин	4	Этилцеллозольв	8
Выравниватель А	4	Циклогексанол	6
Препарат ОС-20	3	Выравниватель А	4
Алкилоламиды	1	Циклогексанон	2
		Этаноламин	1
Препарат „Вестезол"		Препарат „Паст-7"	
Этилцеллозольв	75	Калийное мыло	51
Бензиловый спирт	20	Циклогексанол	10
Выравниватель А	5	Скипидар	10
		Вода	29
Препарат „Субтинол"		Препарат „Катанол"	
Крахмал	31	Моющее средство „Прогресс"	15
Моющее средство „Новость"	30	Изопропиловый спирт	10
		Этиленгликоль	5
Фермент протосубтилин	25	Синтамид-5	3
Фермент амилсубтилин	10	Пероксид водорода (в расчете на 100%-й)	2,5
Казеинат натрия	4	Триэтаноламин	2
		Хлорид натрия	1
		Трилон Б	0,5
		Вода	61

Препарат „Таннидин"

Лецитин	10	Хлоруксусная кислота	3
Эмульгатор ОП-7	5	Хлорид натрия	1
(или ОП-10)		Сульфат натрия	1
Этиловый спирт	4	Вода	76

Препарат „Эдамол" – жидкое средство для удаления застарелых пятен от жиров, масел, масляной краски, асфальтов, смол, смазочных материалов. Аналогичным действием обладает препарат „Вестезол". Жидкое пятновыводящее средство „Эванол" проявляет комплексное действие. Препарат „Паст-7" предназначен для удаления застарелых пятен масляной краски, олифы, растительных масел.

Для удаления белковых загрязнений различного происхождения применяют смеси веществ на основе ферментов и моющих средств – препарат „Субтинол". Для удаления пятен, содержащих таннин, дубильные вещества, природные красители служат препарат „Таннидин", а также препарат более широкого действия „Катанол", присутствие в котором трилона Б способствует удалению некоторых солей и оксидов металлов.

Очистка от загрязнений ковров, гобеленов, войлочных изделий – достаточно сложная операция, особенно в тех случаях, когда имеются водорастворимые краски. Ковры чистят с помощью органических растворителей в композиции с ПАВ или так называемой „сухой пеной". В состав пенно-моющих средств вводят бактерицидные и противомольные препараты, которые не только уничтожают микрофлору и личинки моли, но и придают коврам стойкость к бактериям и моли. Пена для очистки ковров должна быть стабильной, способной разрушать загрязнения до отдельных частиц и „поглощать" их. Для повышения стабильности пены в состав пенно-моющих средств вводят стабилизаторы – Na-КМЦ, полиакриламид, ПВС, фосфаты, амиды жирных кислот, которые, увеличивая вязкость раствора, замедляют процесс истечения жидкости из пены. Ниже приведены составы пенно-моющих средств для ковровых изделий, %:

Состав ДКМ-1

Моющее средство „Прогресс" (20%-й раствор)	96,5
Этиловый спирт	2,0
Хлоруксусная кислота	0,5
Алкилоламиды	0,3
Вода	0,7

Состав ДКМ-2

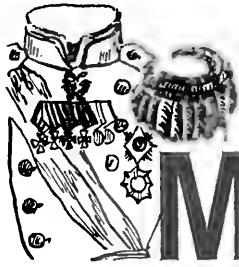
Этиленгликоль	10
Синтамид-5	4
Изопропиловый спирт	4
Мочевина	3
Катамин АБ	2
Синтанол ДС-10	2
Диэтаноламид	1
Вода	73

Состав „Пута"

Моющее средство „Прогресс"	12–15
Триэтаноламиновая соль лаурилсульфата	1,5
ПВС	0,8
Вода	До 100

Состав „Чайка"

Сульфонол (или алкилсульфаты)	20
Мочевина	5
Толуолсульфат	2
Полифосфат натрия	2
Гексаметафосфат натрия	2
Этиленгликоль	2
Вода	67



8.5. СРЕДСТВА ДЛЯ ОЧИСТКИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ШИТЬЯ И УДАЛЕНИЯ ОКСИДНО-СОЛЕВЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Многие текстильные изделия имеют декоративные украшения из тонких золотых и серебряных нитей – золотое и серебряное шитье, довольно часто в украшении используется медь. Иногда на изделия из тканей нашивают различные декоративные металлические украшения. Для археологических тканей характерно глубокое проникновение в волокна оксидов и солей различных металлов.

Наиболее безопасный метод очистки таких изделий и тканей – обработка водными растворами различных комплексообразующих веществ, чаще всего раствором трилона Б в сочетании с неионогенными или катионоактивными ПАВ. Очистку потемневшего серебряного шитья рекомендуется проводить растворами тиосульфата натрия или тиомочевины.

Пятна ржавчины удаляют водными растворами смеси плавиковой и щавелевой кислот с последующей нейтрализацией ткани, медные оксидно-солевые загрязнения – с помощью аминных препаратов. Так, трилон Б с небольшими добавками ПАВ позволяет удалить практически все медные оксидно-солевые загрязнения. Если изделие нельзя обрабатывать водными растворами, пятна оксидов и солей меди удаляют спиртовыми или спирто-эфирными (этилацетат) растворами этилендиамина (1–2%), после чего промывают изделие этиловым спиртом или этилацетатом.

8.6. СОСТАВЫ ДЛЯ ДУБЛИРОВАНИЯ, АППРЕТИРОВАНИЯ И УКРЕПЛЕНИЯ ТКАНЕЙ

Для сохранения текстильных изделий их подвергают различным обработкам – дублированию, аппретированию, укреплению – с целью придания им прочности и эластичности, а также для восстановления целостности нитей. При старении волокон происходит их обезвоживание (потеря гигроскопической влаги), что приводит к снижению эластичности волокон и повышению их ломкости. Для восстановления гигроскопической влажности ткани обрабатывают растворами глицерина, причем независимо от рода волокон их гигроскопическая влажность повышается с ростом содержания глицерина в растворе. Обычно

для такой обработки применяют тройную смесь этиловый спирт – вода – глицерин (3 : 6 : 1). Глицерин может быть заменен полиэтиленгликолем марок ПЭГ-50 ÷ ПЭГ-200.

Ветхие ткани нуждаются в закреплении на прочной основе (дублировании). Проводят дублирование механическое – пришивание с помощью иглы и нитки – или клеевое с использованием высокоэластичных водорастворимых клеев (мучной клей, пластифицированный поливинилпирролидон, ПВС, ПВАД, клеи, растворимые в органических растворителях).

Наиболее распространены мучные клеи, которые позволяют легко проводить раздублирование, для чего участки ткани обрабатывают тампонами, смоченными теплой дистиллированной водой с добавлением 1–2% глицерина. Для ускорения процесса раздублирования в воду вводят неионогенные ПАВ и ферменты.

Разработаны различные клеящие и аппретирующие составы на основе мучного клея и желатины. Ниже приведены их рецептуры, %:

	Жидкий клейстер	Густой клейстер	Закрепитель-аппрет
Мука пшеничная I сорта	3,0	18,0–20,0	1,0
Желатина пищевая	0,25	0,25	0,25
Глицерин	3,0	3,0–4,0	2,0
Этиловый спирт, ректификат	10–20	10,0–20,0	15,0–20,0
Бензойная кислота или тимол	0.1–0,2	0,1–0,2	0,1
Вода	До объема состава 100 мл		

Наилучшие результаты для монтирования хрупкого шелка достигаются при использовании клейстера из гидролизованной пшеничной муки.

К сравнительно новым средствам для пропитки тканей относятся составы на основе сополимеров этилена с виниловым спиртом (СЭВС) и сополимера акриламида (ГПА). СЭВС растворяется в смеси этиловый спирт – вода, ГПА – в воде. Для аппретирования тканей используют 2–3%-е растворы СЭВС или ГПА. При обработке растворами СЭВС или ГПА повышается прочность тканей без увеличения их жесткости, снижается усадка, не меняются колористические свойства цветных тканей. 5–6%-е растворы СЭВС обладают значительным клеящим эффектом.

Значительно бóльший клеящий эффект, чем у мучного клея, проявляют 5–6%-е растворы СЭВС. Их применяют при дублировании ветхих тканей. СЭВС термопластичен. Благодаря этому на дублировочную ткань заранее наносят слой клея, а реставрируемую ткань присоединяют к ней проглаживанием утюгом с температурой поверхности 120 °С.

Высокая эластичность пленок СЭВС позволяет использовать его растворы для упрочнения археологических тканей взамен фторлоновых лаков.

Для соединения отдельных фрагментов изделия применяют клеи на основе акрилового сополимера Paraloid B-72, ПВА или сополимера винилацетата с дибутилмалеинатом. Для укрепления ветхих тканей рекомендуют раствор ПММА в смеси хлороформ – толуол – метиловый

спирт с добавлением в качестве пластификатора и регулятора влажности 20 % полиэтиленгликоля (ПЭГ-200 ÷ ПЭГ-400).

Для укрепления льняных и хлопковых тканей применяют простые и сложные эфиры целлюлозы. Растворы в воде (или в смеси этиловый спирт – вода) метилцеллюлозы, оксиэтилцеллюлозы, гликолевых эфиров целлюлозы обеспечивают хорошее укрепление волокон ткани, могут служить клеями при дублировании. После высыхания эти препараты образуют матовую поверхность и не искажают цвет тканей.

Препараты на основе эфиров целлюлозы выпускаются промышленностью, их можно использовать в реставрации тканей после предварительного опробования.

Вполне безопасными для укрепления ветхих тканей являются фторлоновые лаки. Получаемые пленки гидрофобны, сохраняют физико-механические свойства в широком интервале температур (от –50 до +250 °С), биостойки, устойчивы к фото- и термоокислительной деструкции, не изменяют оптических характеристик поверхности обрабатываемого материала, естественной фактуры, не придают материалу жесткости. Фторлоновые лаки (1–5 %-е) рекомендуют для реставрации ветхих тканей и бумаг, в первую очередь, для восстановления их механической прочности. Применяют растворы фторопластов в смеси сложных эфиров и кетонов (например, в смеси ацетон – этилацетат – амилацетат), отдельные марки растворимы в ацетоне, метилэтилкетоне, этилацетате. Фторлоновые лаки, закрепляя нити ткани, гидрофобизируют ее поверхность таким образом, что после этого допустимы очистка, отбеливание, обработка глицерином, удаление высолов и выведение локальных пятен. Особенно эффективно использование фторлоновых лаков для укрепления почти полностью деструктурированных тканей на местах археологических раскопов.

8.7. КЛЕИ-РАСПЛАВЫ В РЕСТАВРАЦИИ ТКАНЕЙ

рименение клеев-расплавов позволяет соединять фрагменты тканей без использования воды или органических растворителей. Клеи-расплавы – это достаточно простые композиции, отличающиеся высокой адгезионной прочностью, быстротой схватывания, хорошей текучестью и термостабильностью. Рабочая температура клеев-расплавов 100–150 °С. Выпускаемые промышленностью клеи-расплавы имеют более высокие рабочие температуры.

Основой клеев-расплавов, используемых в реставрации, являются ПБМА (табл. 35), полиамиды, полиэтиленовые воски и др. Входящую в состав клеев-расплавов на основе ПБМА-НВ *п*-толуолсульфамидоформ-

Таблица 35. Состав и свойства клеев-расплавов на основе ПБМА-НВ

№ состава	Состав клея-расплава		Физико-механические свойства		
	Компоненты	Количество на 100 ч. (масс.) ПБМА-НВ, ч. (масс.)	Температура плавления, °С	Температура текучести, °С	Прочность на сдвиг клеевого шва, МПа
1.	*п*-ТСАФ	80	70–90	150	4,0
2.	*п*-ТСАФ	60	80–100	145	3,5
3.	*п*-ТСАФ	40	90–115	160	3,5
4.	*п*-ТСАФ	40	80–100	150	1,5
	Стеарин	5			
5.	*п*-ТБФФ*	75	90–110	165	4,3
	Стеарин	7,5			
6.	*п*-ТБФФ*	40	90–110	165	4,4
	Стеарин	5			
7.	*п*-ТБФФ*	40	90–110	160	3,5

* *п*-ТБФФ – *п-трет*-бутилфенолоформальдегидная смола.

альдегидную смолу (*п*-ТСАФ) получают из эквимолярных количеств *п*-толуолсульфамида и формальдегида в кислой среде. Для приготовления клеев-расплавов, включающих стеарин, смесь компонентов расплавляют при 140–150 °С и перемешивают расплав в течение 3,5 ч. Клей-расплав при комнатной температуре – белый непрозрачный продукт. Введение стеарина способствует регулированию текучести и повышает прочность клеевого шва.

Высокие прочностные характеристики при хорошей адгезии и эластичности клеевого шва имеют клеи-расплавы на основе полиамидов. Состав одного из клеев-расплавов приведен ниже, ч. (масс.):

Полиамид П-6 (или П-548)	100
п-Толуолсульфамид	10–20
п-Толуолсульфамидоформальдегидная смола	100

Компоненты смеси нагревают до расплавления (~ 160 °С) и перемешивают в течение 15–30 мин. При остывании образуется эластичная прозрачная слегка желтоватая масса с температурой плавления 110–120 °С, прочность на сдвиг клеевого шва 5–7 МПа.

Высокоэластичный клей-расплав для тканей и бумаги (особенно для подклеивания кромок) получают на основе сополимера СЭВА. Его состав приведен ниже, ч. (масс.):

СЭВА	33
Воск пчелиный (т. плавления 62–63 °С)	30
Пентаэритритовый эфир канифоли (т. размягчения 104 °С)	24
Политерпеновая смола (т. размягчения 10–15 °С)	24

Клей-расплав, приготовляемый расплавлением компонентов, имеет рабочую температуру 150–160 °С, прочность на сдвиг клеевого шва примерно 5 МПа.

На основе полиэтиленовых восков смешением компонентов в расплаве готовят клей-герметик, обладающий высокой клейкостью и хорошей растекаемостью при следующем составе, ч. (масс.):

Полиэтиленовый воск ПВ-30	80
Полиэтиленовый воск ПВ-30 окисленный	70
Полипропилен атактический	30
Метилфенилсилоксановая смола К-9	20

Клей-расплав имеет рабочую температуру 120–140 °С, прочность на сдвиг клеевого шва 4–5 МПа.

Для склеивания многих материалов применяют клей-расплав следующего состава, %:

Полиамид спирторастворимый	68
Канифоль сосновая	10
Мел, гидрофобизированный стеарином	22

Смесь компонентов расплавляют при 130 °С и тщательно перемешивают. Достаточно длительное время схватывания (7–10 с) позволяет склеивать этой композицией тяжелые ткани (например, войлок). Ниже указана прочность на сдвиг клеевого шва для различных материалов, МПа

Войлок	2,5
Древесина	2,0
Сталь	1,8
Керамика	1,8
Бетон	1,5
Кожа	0,5–0,6

8.8. СРЕДСТВА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ТКАНЕЙ ОТ БИОРАЗРУШИТЕЛЕЙ

Защита музейных тканей, как коллекционных, так и вспомогательных, от повреждения насекомыми (кожееды, моль), грибами и другими микроорганизмами – важная повседневная работа, вызванная тем, что биоразрушители проникают в хранилища и выставочные залы постоянно.

В музейной практике для борьбы с биоразрушителями применяются многие низко- и высокомолекулярные соединения класса аминов, напри-

мер, широко используемый для борьбы с грибными поражениями катамин АБ, а также катапин, полигуанидин. Эти препараты хорошо растворяются в спиртах, этилцеллозольве, спирто-водных смесях, частично в воде. Для введения в хлорированные углеводороды препараты растворяют в сорастворителе — этилцеллозольве или изопропиловом спирте. Обработка шерстяных тканей растворами этих препаратов уничтожает личинки моли и кожеедов и предотвращает возникновение новых очагов развития насекомых. Эти препараты являются достаточно хорошими противомикробными и противогрибными препаратами при их практической безвредности для теплокровных и человека.

Полигуанидин наряду с катамином АБ применяют в реставрационной практике для защиты от повреждений грибами бумаги и белково-крахмальных клеев, а также черно-белых и цветных кино- и фотодокументов, хранящихся в архивах. Обработка тканей 2%-м водным раствором полигуанидина сообщает им длительную стойкость к действию личинок насекомых и грибов.

Применение антифидантов (веществ, которые при нанесении на материал устраняют его пищевую привлекательность для насекомых) — эффективный и избирательный способ защиты тканей от личинок кожеедов и гусениц моли. Высокая антифидантная активность наблюдается у ряда пропинилпирокатехиновых природных соединений, выделяемых из корня красного клевера, к которым относится и гвоздичное масло. Входящий в состав гвоздичного масла (1–2%) изоэвгенол проявляет высокое защитное действие по отношению к насекомым-биоразрушителям. Метиловый и этиловый эфиры изоэвгенола еще более надежные антифиданты, как и многие сложные эфиры пирокатехина.

Для борьбы с насекомыми-разрушителями тканей не следует применять вещества, пары которых могут взаимодействовать с тканями, красителями или металлическими деталями на изделиях. К таким ограниченно применяемым веществам относятся ДДТ, гексахлоран (линдан). Их используют в виде растворов в ацетоне, керосине, уайт-спирите, скипидаре.

Высокоэффективны фосфорорганические препараты контактного действия — хлорофос и карбофос, однако эти препараты не отличаются высокой стойкостью и поэтому не обеспечивают длительной защиты.

Не утратили своего значения отпугивающие средства — камфора и нафталин, эвкалиптовое, лавровое, лавандовое масла (и исходное сырье для них — листья, стебли, корни). Масла применяют и в виде растворов в уайт-спирите или пинене, что позволяет распылять их в помещениях и местах хранения текстильных изделий, создавая первоначально высокую концентрацию действующих веществ.

Практический интерес для борьбы с насекомыми представляют разнообразные ловушки. Для привлечения насекомых в ловушки используют аттрактанты и феромоны. Так, для привлечения жуков-кожеедов аттрактантом является эфирный экстракт из высушенных насекомых, предпочтительно самок. Способностью привлекать в течение года самцов моли (шубной, мебельной) обладает неочищенный экстракт, получаемый с помощью петролейнойго эфира из фильтровальной бумаги, на ко-

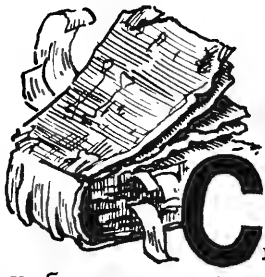
торой содержались самки. Использование аттрактантов в клеевых ловушках чрезвычайно перспективно, но ограничено отсутствием их промышленного выпуска.

Широкое применение получил тонкий порошок цветка далматской ромашки — пиретрум, содержащий 0,15–0,5% пиретринов. Пиретрины обычно используют в виде разбавленных (2–10%-х) растворов, получаемых экстракцией цветков ромашки органическими растворителями. В США выпускаются препараты, содержащие до 90% пиретринов. Такие препараты получают отгонкой растворителя от экстрактов при низкой температуре.

Синтезированы аналоги пиретринов — пиретроиды, перметрин, аллитрин, циклитрин и др. Налажен промышленный выпуск некоторых препаратов. Пиретроиды обладают высокой инсектицидной активностью по отношению ко многим вредным насекомым и малотоксичны по отношению к теплокровным животным. Действие перметрина на насекомых в 50–100 раз сильнее, чем такого известного инсектицида, как ДДТ. Перметрин и другие пиретроиды применяют в виде 1%-го спиртового раствора. Обработка таким раствором мест хранения тканей, упаковочных материалов приводит к полной ликвидации насекомых-вредителей, причем защитный эффект сохраняется в течение 6–12 мес.

Глава 9

ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В РЕСТАВРАЦИИ БУМАГИ И ДОКУМЕНТОВ НА БУМАЖНОЙ ОСНОВЕ



9.1. МНОГООБРАЗИЕ ОБЪЕКТОВ И СПОСОБОВ РЕСТАВРАЦИИ БУМАГИ

Сложность сохранения и реставрации произведений на бумаге заключается в том, что приходится реставрировать разнообразные бумажные материалы. Они существенно различаются в зависимости от исходного сырья и метода изготовления бумаги.

Первые образцы имели основой льняное полотно и хлопчатобумажные ткани. Они были изготовлены 2000 лет тому назад. Ткани резали на лоскутья, расщепляли на волокна и в виде тонких пластов проклеивали при опускании в раствор растительного клея. Разглаженные листы представляли собой тряпичную бумагу. Рукописи, рисунки, гравюры, акварели, книги на этой бумаге 800–900-летней давности хорошо сохранились до настоящего времени, но в ряде случаев требуют реставрации.

В середине прошлого века была разработана технология производства бумаги из древесной массы, которая с небольшими изменениями применяется до сих пор. Во всем мире на такой бумаге печатают книги, она служит основой плакатов, документов.

В процессах эксплуатации происходит постепенное разрушение бумаги. При изготовлении бумаги используют канифольно-квасцовую проклейку. Сульфат алюминия остается в бумаге, постепенно разлагается, при этом образуется серная кислота. Несмотря на хорошую растворимость в воде (при комнатной температуре около 40%) сульфат алюминия остается в бумаге и разрушает ее. Атмосфера промышленного города, содержащая оксиды серы, также вызывает разрушение бумаги. При взаимодействии серной кислоты с целлюлозными волокнами происходит деструкция макромолекул. Со временем бумага ослабляется, делается хрупкой. Условия хранения часто способствуют поражению бумаги микроорганизмами. Таким образом, бумага нуждается в реставрации с целью повышения долговечности произведений на бумаге и по возможности возвращения им первоначального вида.

Реставрационный процесс складывается из консервации и собственно реставрации бумаги. Эти два понятия необходимо разграничить. Консервация включает механическую очистку от загрязнений, водную промывку (если необходимо) и укрепление произведения без изменения его внешнего вида. Под реставрацией подразумевается более глубокое вмешательство в произведение: удаление загрязнений, пятен действием химических реагентов или органических растворителей, дополнение утрат, ламинирование.

В течение многих лет консервацию и реставрацию бумаги проводили с помощью природных материалов. Так, применяли клеи на основе крах-

мала или желатины, для снятия загрязнений из моющих средств использовали мыла. В последние десятилетия в реставрационной практике получили широкое распространение синтетические материалы.

В настоящее время реставрационные процессы ведут с применением природных, модифицированных природных и синтетических полимеров. Используют также органические растворители, окислители, дезинфицирующие вещества. Обработка полимерами служит для повышения долговечности произведений на бумаге, закрепления рисунков, текстов. Полимеры используют в виде растворов в воде или органических растворителях, а также клеев-расплавов для склеивания, проклеивания, дублирования или ламинирования листов.

Обычно удаление пятен смол и жиров проводят с помощью органических растворителей, иногда гидроксидов щелочных металлов. Действием окислителей удаляют пятна плесени и устраняют пожелтение графических произведений. Стабилизации бумаги достигают обработкой ее веществами основного характера. Для целенаправленного выбора реставрационных веществ и проверки их действия на бумагу проводят искусственное старение композита бумага – полимер и определяют механические свойства образцов, их светостойкость. На основании результатов исследований выбирают укрепляющие реагенты, клеи, проклейки, которые не оказывают отрицательного действия на реставрируемую бумагу – не влияют на ее внешний вид и не придают ей жесткость.

Традиционно процесс реставрации бумаги состоит из следующих операций: 1) снятие пыли механическим способом; 2) укрепление ослабленного красочного слоя рисунка, текста; 3) проверка кислотности бумаги, нейтрализация и промывка до значения pH водной вытяжки, близкого к 7; 4) отбеливание бумаги с последующей тщательной промывкой; 5) локальное удаление пятен и загрязнений; 6) окончательная обработка – нейтрализация, стабилизация, водные промывки; 7) восполнение утраченных частей листа путем соединения его с соответствующей бумажной массой вручную или машинным способом; 8) упрочнение листа пропиткой растворами проклеивающих веществ, наслоением пленки или реставрационной бумаги (наслоение в основном применяют для упрочнения бумаги газет, документов, архивных материалов, ценных и редких изданий книг).

Сложность реставрации произведений на бумаге усугубляется разной сохранностью и разными материалами, примененными для нанесения изображений. В зависимости от стойкости изображения, прочности бумаги и ее состава разработан ряд способов реставрации.

Произведения печатной графики, рисунки карандашом, сангиной, углем на тряпичной бумаге или на тряпичной бумаге, в которой содержится небольшая примесь целлюлозных волокон, как правило, достаточно прочны. После удаления пятен и общей желтизны следует тщательная водная промывка.

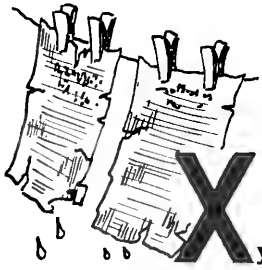
Перед удалением пятен с акварелей их укрепляют, а после снятия загрязнений очищенные участки осторожно промывают водой. Укрепление проводят водным 0,5 %-м раствором желатины или растворами

других природных полимеров в органических растворителях (например, 3%-м спиртовым раствором даммары).

Значительно сложнее реставрировать произведения на непрочной целлюлозной бумаге с неводостойкими текстами и изображениями (документы, рукописи). Если эти произведения ослаблены, то после предварительного укрепления текста или изображения их дублируют. Иногда проводят промывку и стабилизацию. Книги и плакаты на целлюлозной бумаге промывают водой, затем следует стабилизация и подклеивание разрывов, антисептическая обработка.

В массовом масштабе стабилизация книжных листов еще не проводится. Предложено помещать книги в герметичную камеру, из которой откачан воздух, и сушить их в течение 36 ч. Затем книги погружают примерно на 1 ч в раствор гидрокарбоната магния в органическом растворителе, к которому добавляют спиртовый раствор алкоголята магния. Обработку ведут под давлением 1,35 МПа. После этого книги выдерживают при комнатной температуре в обычных условиях, чтобы бумага приобрела нормальную влажность. Такой сложный процесс применяется только для уникальных экземпляров.

Плакаты, как правило, печатают на непрочной, недостаточно водостойкой бумаге водостойкими красками. Реставрируют плакаты, заклеивая разрывы с тыльной стороны и укрепляя лицевую сторону желатиновой проклейкой. Для закрепления можно применять и другие водорастворимые полимеры.



9.2. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА, ОТБЕЛИВАТЕЛИ И РЕАКТИВЫ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ПЯТЕН С БУМАГИ

Художественные произведения на бумаге, особенно это относится к гравюрам и рисункам на тряпичной бумаге, часто загрязнены, имеют желтизну, затеки, различные пятна, поражены плесенью. Поэтому при реставрации бумагу промывают, отбеливают, удаляют с нее пятна.

Моющие средства и ферменты. Перед применением моющих средств проверяют стойкость бумаги и изображения по отношению к водным обработкам. При необходимости изображения закрепляют растворами природных, искусственных или синтетических полимеров, иногда парафином. Реставрируемые объекты погружают в ванну с теплой водой и осторожно промывают с использованием мыла. Если бумага хрупкая, то в ванну добавляют 3–5% глицерина. При такой обработке удаляются загрязнения и частично водорастворимая проклейка. Бумагу промывают в проточной воде, а затем сушат между листами фильтровальной бумаги. Синтетические ПАВ пока не получили широкого применения для снятия загрязнений.

При повторной реставрации для удаления с бумаги следов пшеничного крахмала применяют обработку растворами ферментов. Происходит гидролиз клейковины и желатины, и клеевая пленка легко удаляется с писчей бумаги. Трудно удаляются клеи с мелованной бумаги, а также когда они находятся под конденсаторной бумагой, взятой в качестве дублировочной. Из ферментов наиболее эффективными являются амилосубтилин ГЗХ и Г10Х-1 и α-амилаза.

Отбеливатели и регуляторы pH. Одну из стадий реставрации бумаги представляет собой полное или локальное отбеливание. Перед отбеливанием необходимо определить стойкость произведения по отношению к воде. Если бумагу невозможно смачивать, изображение или текст предварительно укрепляют – придают ему водостойкость.

Используемые для отбеливания окислители необходимо выбирать таким образом, чтобы не снизить долговечность бумаги, а условия применения окислителей не должны значительно уменьшать степень полимеризации целлюлозы. Для тряпичной бумаги, ее смесей с целлюлозной бумагой и для целлюлозной бумаги рекомендуют разные окислители. Так, например, поскольку хлорсодержащие окислители образуют с лигнином целлюлозной бумаги окрашенные соединения, для нее лучше использовать пероксид водорода.

Отбеливают чернильные пятна, штемпельную краску, иногда удаляют общее пожелтение произведения.

Наиболее традиционным является обесцвечивание пятен при действии 0,5%-го раствора перманганата калия. Обработку проводят смесью 0,5%-го раствора перманганата калия и 0,4%-й фосфорной кислоты в течение 5–20 мин. После просушивания с помощью фильтровальной бумаги следует обработка 5%-м раствором гидросульфита натрия. В результате происходит полное обесцвечивание. Если бумага содержит много древесной массы, то в процессе обработки могут появиться желтые пятна. Их удаляют нанесением на пятно 1%-го раствора перманганата калия на 1–2 мин. Затем экспонат промывают водой до нейтральной реакции, обрабатывают 5%-м раствором гидросульфита натрия, еще раз промывают водой, разбавленным водным раствором аммиака и окончательно водой.

Кроме фосфорной кислоты в сочетании с перманганатом калия применяют щавелевую, лимонную или уксусную кислоту.

Ниже приводятся отбеливающие составы – окислители, которые при тщательном соблюдении условий их применения не оказывают существенного влияния на прочностные свойства бумаги (произведения графики).

1. Водный раствор гипохлорита натрия NaClO. Лучшие результаты дает отбеливание в растворе, который содержит 2% активного хлора, pH среды 4, погружение на 30 мин. Удаляет устойчивые пятна плесени, мало снижает долговечность бумаги.

2. Раствор диоксида хлора ClO_2 в дистиллированной воде или пары диоксида хлора. Содержание активного хлора в отбеливающем растворе 4–6 г/л, в парах 12 г/л. Процесс проводят при погружении произведения

в раствор или помещении его в пары диоксида хлора на 2 ч. Отбеливание весьма эффективное, но применение диоксида хлора требует максимальной осторожности, поскольку при этом могут обесцветиться некоторые краски. Отбеливатель рекомендуют для удаления пятен плесени только с гравюр, отпечатанных черной угольной краской, или рисунков, выполненных карандашом, углем, сангиной на нетонированной бумаге.

3. Раствор хлорамина Б $C_6H_5SO_2NClNa \cdot 3H_2O$ в дистиллированной воде при разных концентрациях и температуре. Выдержка бумаги или тампонирование загрязненных мест в 10%-м растворе хлорамина Б (25–23 г/л активного хлора) при pH ≈ 9 не приводит к деградации бумаги. С помощью этого реагента отбеливают различные произведения графики, бумагу с акварельными и литографскими красками.

В некоторых случаях в зависимости от прочности бумаги концентрация активного хлора в перечисленных выше растворах и продолжительность процесса отбеливания могут быть снижены.

В отличие от хлорсодержащих окислителей пероксид водорода не дает с составной частью целлюлозной бумаги – лигнином окрашенных соединений. Поэтому для произведений графики, содержащих древесную массу, предложено использовать 3%-й раствор пероксида водорода в 48%-м этиловом спирте с добавкой аммиака при pH ≈ 10.

После окончания отбеливания в любом из названных растворов экспонаты промывают в проточной воде не менее 30 мин, а затем в дистиллированной воде. При использовании хлорсодержащих окислителей удаление хлора контролируют по иод-крахмальной бумаге – отсутствие синего окрашивания.

После этого экспонаты помещают под пресс на силикатное или органическое стекло между листами фильтровальной бумаги, которую периодически меняют. Значения pH водной вытяжки из бумаги для поддержания ее долговечности должно быть около 6.

Специфические реактивы для удаления с бумаги различных пятен. Бумажные материалы, на которых находятся пятна животных жиров, растительных и минеральных масел, воска, парафина, смол, ржавчины, плесени не могут быть очищены с помощью водных промывок, ПАВ, а иногда и отбеливания. Для удаления пятен рекомендуют: 1) разбавленный (1–2%-й) раствор едкого кали; 2) разбавленный раствор щавелевой (~2%-й) или лимонной (~5%-й) кислоты; 3) органические растворители.

Удаление масел основано на их способности омыляться при действии щелочей. Для очистки произведений графики на тряпичной бумаге предложен следующий метод. На стекло, покрытое фильтровальной бумагой, укладывают очищаемый лист „лицом вниз". На пятно с тыльной стороны накладывают тампон, смоченный раствором едкого кали. Продолжительность выдержки 20–30 с, после чего бумагу тщательно промывают. Обработку повторяют до прекращения появления масла на фильтровальной бумаге. После тщательной промывки экспонат сушат между листами фильтровальной бумаги. Прочность листа несколько снижается по сравнению с первоначальной. Застарелые пятна высыхающего масла удаляются с большим трудом, следы от них часто остаются.

Пятна ржавчины удаляют нанесением на них тампонами раствора щавелевой или лимонной кислоты. Под реставрируемый лист подкладывает фильтровальную бумагу, которую несколько раз меняют. После обесцвечивания пятна экспонат тщательно промывают и сушат между листами фильтровальной бумаги.

Пятна от плесени удаляют с помощью раствора пероксида водорода по методике, используемой при отбеливании, а также 0,5 %-м раствором перманганата калия, а затем 5 %-м раствором щавелевой кислоты с последующей водной промывкой.

Наиболее широко для удаления пятен масел, воска, жиров, смол применяют органические растворители. Основное требование к растворителям – удаление их с бумаги без появления затеков. Используют предельные углеводороды (в том числе бензин), хлорированные углеводороды (тетрахлорэтилен, тетрахлорметан, хлороформ), а также следующие смеси (1 : 1) растворителей: этилацетат – бутилацетат, хлороформ – тетрахлорметан, тетрахлорметан – диэтиловый эфир, бензол – диэтиловый эфир, тетрахлорэтилен – изопропиловый спирт. При работе с растворителями необходимо строго соблюдать правила техники безопасности.

Пятно смачивают растворителем, на смоченную поверхность накладывают тампон из фильтровальной бумаги. После испарения растворителя тампон снимают. Если пятно не удаляется, его покрывают пастой, которую получают смешением растворителей с белой глиной, жженой магнезией или крахмалом. После испарения растворителя порошок с пятна сметают мягкой кистью. Большинство пятен при такой обработке удаляется, а бумага сохраняет первоначальную прочность.

Иногда для удаления жировых пятен применяют аминоспирты.

Для ослабления застарелых масляных пятен их обрабатывают 10 %-м раствором мочевины. Это облегчает удаление пятен традиционными методами.

9.3. СРЕДСТВА И МЕТОДЫ БОРЬБЫ С МИКРООРГАНИЗМАМИ

Бумага подвергается действию микроорганизмов, уничтожение которых и подавление их роста является сложной задачей. Для борьбы с микроорганизмами предложено множество различных антисептиков, но все они служат лишь для временной защиты бумаги. Обработку проводят несколькими способами: 1) помещением экспонатов в герметичную камеру с бактерицидными газами (этиленоксидом, формальдегидом, парами тимола); 2) нанесением на поверхность бумаги кистью или пульверизатором водных или спиртовых растворов пента-

хлорфенолята натрия, нипагина, катамина АБ; 3) введением биоцидов в укрепляющую проклейку.

Поскольку до сих пор еще не найдены эффективные антисептики, безвредные для произведений на бумаге, следует обратить особое внимание на профилактику. В местах хранения экспонатов необходимо поддерживать температурный и влажностный режим, который исключает развитие микроорганизмов.

На произведениях, которые были подвергнуты отбеливанию, рост микроорганизмов замедляется на продолжительное время.

9.4. СТАБИЛИЗАЦИЯ БУМАГИ

Одной из задач повышения долговечности произведений на бумаге является ее стабилизация – введение веществ, нейтрализующих кислотность. Необходимо, чтобы водная вытяжка из бумаги была нейтральной – значение pH близко к 7. В бумаге на основе древесной целлюлозы необходимо нейтрализовать серную кислоту, которая в ней образуется из газов, содержащихся в атмосфере промышленных городов, и предотвратить на длительное время ее появление. Оксиды серы при оседании на влажные листы бумаги переходят в кислоты. В хранилищах книг, рукописей и других произведений на бумаге, к сожалению, не всегда поддерживается оптимальный влажностный режим, и произведения на бумаге часто пребывают в условиях повышенной влажности. Кроме того, в любой бумаге с течением времени протекают процессы окисления, появляются карбоксильные группы, способствующие разрушению бумаги.

На короткое время стабилизации бумаги можно достигнуть, помещая ее на 30–35 ч в атмосферу паров аммиака после проверки их действия на красители. Этот метод требует применения герметичной камеры и специальных условий работы.

Большее распространение получил более эффективный метод стабилизации бумаги – обработка ее водными растворами или суспензиями гидроксидов, карбонатов, гидрокарбонатов щелочноземельных металлов (в основном кальция, иногда магния). При такой обработке нейтрализуются как серная кислота, так и карбоксильные группы. Гидрокарбонат и гидроксид кальция обладают очень малой растворимостью в воде: 0,15 % $Ca(OH)_2$, 0,2% $CaHCO_3$. В смесь растворов этих соединений опускают бумажные листы и выдерживают несколько минут. Оба соединения неустойчивы и в растворе постепенно переходят в карбонат кальция $CaCO_3$. Действие этих растворов на бумагу получило название *„забуферирование"*. Под забуферированием принято понимать введение в бума-

гу основных веществ в количестве, превышающем необходимое для ее нейтрализации. Эти вещества препятствуют появлению свободных кислот в произведениях на бумажной основе. pH водной вытяжки из бумаги поддерживают в пределах 6,5–7. Внешний вид и механические свойства бумаги при забуферировании не изменяются.

Такой результат достигается более простым путем — действием на бумагу высокодисперсной суспензии карбоната кальция в его насыщенном растворе.

В 1 л воды размешивают 8–10 г мела, отфильтровывают и к фильтрату добавляют высокодисперсный карбонат кальция из расчета 0,2 г на 1 л. Суспензию наливают в кювету и погружают в нее листы бумаги на 4–5 мин. Иногда погружение повторяют 2–3 раза. Листы промывают дистиллированной водой, после чего определяют pH водной вытяжки. Этот показатель должен быть равен 6,5–7.

9.5. ДОЛИВОЧНАЯ МАССА ДЛЯ ВОСПОЛНЕНИЯ УТРАТ БУМАЖНОЙ ОСНОВЫ, ДУБЛИРОВАНИЕ И ЛАМИНИРОВАНИЕ БУМАГИ

Склеивание разрывов и заклеивание утрат на бумаге сопряжено с определенными трудностями. При соединении встык необходимо покрывать лист для его упрочнения тонкой бумагой. При заклеивании утрат трудно подобрать аналогичную бумагу. Для этой цели используют доливочную бумажную массу, которую готовят по обычной рецептуре для получения бумаги с использованием волокон целлюлозы. Для реставрации произведений на тряпичной бумаге применяют хлопковые волокна. Связующими служат растворимые или набухающие в воде природные или синтетические полимеры: желатина, крахмал, ПВС, Na-КМЦ, латексы полимеров. Реставрация осуществляется с помощью доливочных машин. Технология отработана. Преимущества использования доливочной бумажной массы: использование состава, аналогичного составу реставрируемой бумаги, легкость придания нужной при реставрации формы.

Для доливки можно использовать несколько модифицированный аппарат, на котором делают пробные отливки бумаги. Подлежащую реставрации бумагу кладут на металлическую сетку, под которой создают вакуум. Пространство над бумагой заполняют взвесью волокна в воде, содержащей связующие. При создании вакуума волокна заполняют утраты листа. Затем лист помещают в пресс с обогреваемыми плитами и сушат. Количество бумажной массы для дополнения рассчитывают по толщине реставрируемого листа. В случае необходимости массу тонируют. Ослабленные листы подлинника укрепляют путем нанесения на них проклеивающих растворов.

Метод широко используют при реставрации документов, гравюр, карт, рисунков и других листовых материалов.

Для укрепления произведений на бумаге уже давно применяется наклеивание на их тыльную сторону (иногда и на лицевую) реставрационной бумаги – *дублирование*. При этом для укрепления листа с лицевой и обратной стороны используют прозрачную бумагу, для дополнения недостающих частей листа – непрозрачную. Необходимым требованием является идентичность гигроскопичности реставрируемых листов и укрепляющей бумаги, а также близость значения pH водной вытяжки из реставрационной бумаги к 7.

В международной реставрационной практике часто в качестве реставрационной бумаги применяют японскую шелковку. Она обладает прочностью и гибкостью. В нашей стране наибольшее распространение получила равнопрочная бумага – хлопковая длинноволокнистая бумага, отформованная сухим способом. Связующим в ней является ПВС.

По „классическому методу" на бумагу наносят мучной клей – массу, полученную при набухании в воде пшеничной муки, с содержанием твердого вещества 6–8%. В клей добавляют около 1% глицерина и 0,05–0,03% β-нафтола или 0,5–0,3% пентахлорфенолята натрия в качестве антисептика. Иногда клей готовят на 1%-м водном растворе желатины (по старому рецепту). Клей наносят мягкой кистью. Ослабленные произведения на бумаге, листы с „текучим" текстом с помощью этих клеев, а также других клеев на водной основе отреставрировать очень трудно, а иногда и невозможно. Поэтому в настоящее время для укрепления ослабленных листов все большее значение приобретает метод ламинирования и „сухой" реставрации.

Ламинированием называют процесс упрочнения произведений на бумаге путем наслоения на листы бумаги (с одной или двух сторон) термопластичной полимерной пленки. Ламинирование существенно увеличивает длительность существования бумаги. Применяемые полимеры должны быть бесцветными, давать прозрачные пленки, обладать гибкостью, прочностью, адгезией к бумаге и главное – долговечностью, определяемой с помощью методов искусственного старения, а также из данных, полученных при эксплуатации полимеров.

Уже в течение нескольких лет проводят ламинирование газет и других произведений на ветхой бумаге наслаиванием на нее полиэтиленовой пленки. Процесс осуществляют в импрегнаторе под давлением в течение 1 мин при 115–130 °С и толщине пленки 10–100 мкм. В результате бумага на много лет приобретает „новую жизнь". При необходимости полиэтиленовую пленку можно снять с объекта с помощью ароматических углеводородов – толуола, ксилола.

Кроме полиэтиленовой пленки применяют также поливинилацетатную, полиэтилентерефталатную с подслоем полиэтилена, нетканую полиамидную на основе спирторастворимого полиамида П-548. Композиты бумага – полиэтиленовая пленка обладают повышенной стойкостью к УФ-облучению, прочностью, водостойкостью. Поливинилацетатную пленку нельзя считать инертной – в пристутствии содержащихся в возду-

хе воды и диоксида серы из нее может выделяться уксусная кислота. И хотя этот процесс происходит очень медленно, его необходимо учитывать при ламинировании поливинилацетатной пленкой. Полиамидная пленка несветостойка.

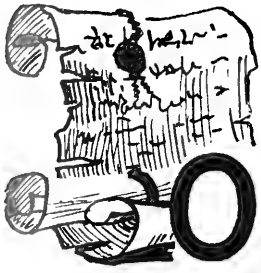
Необходимость применения импрегнатора для ламинирования ограничивает использование этого метода. Так, невозможно проводить ламинирование в библиотеках, когда требуется укреплять отдельные листы, части листов книг и рукописей. В этом случае предложено проводить укрепление с помощью термопластичных клеев, нанесенных на прозрачную дублировочную бумагу. Наилучшие результаты получают при использовании основы для копировальной бумаги марки КО-14, реставрационной бумаги типа конденсаторной.

В качестве клея-расплава применяют сополимер этилена с винилацетатом (сэвилен), его долговечность проверена в условиях искусственного старения.

На дублировочную бумагу валиком равномерно наносят 8–10%-й раствор сэвилена в толуоле. После испарения растворителя бумагу припрессовывают к объекту любым из известных методов; используют ламинаторы, горячие прессы при температуре 100–115 °С.

Возможна реставрация выборочных мест книг, документов и других произведений на бумаге. Для этого реставрационную бумагу с подслоем сэвилена накладывают на объект и приглаживают к его поверхности горячим (100–115 °С) утюгом, а затем разравнивают холодным утюгом. Способ широко используют для „сухой" реставрации документов.

Для „сухой" реставрации испытывали реставрационную бумагу, покрытую слоем ПБМА-НВ. Сдублированные листы приобретают липкость, поэтому широкого применения для „сухой" реставрации этот полимер не получил.



9.6. УКРЕПЛЯЮЩИЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ВЕТХИХ БУМАГ

Одним из видов упрочнения разрушающейся бумаги является ее поверхностная обработка укрепляющими составами. Обработку можно проводить после проверки стойкости изображения к воде и органическим растворителям. Осуществляют поверхностную обработку путем кратковременного погружения произведения в раствор укрепляющего вещества. Можно также наносить раствор на поверхность бумаги мягкой кистью. В качестве растворителя используют воду. Иногда применяют органические растворители. Укрепляющими веществами служат: природные полимеры – пшеничный крахмал, желатина; моди-

фицированные природные водорастворимые полимеры – эфиры целлюлозы, такие, как метил-, оксиэтил-, оксипропил-, метилоксипропилцеллюлоза и натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ); синтетические полимеры – ПВС, пластифицированный глицерином, дисперсии (латексы) виниловых полимеров; сравнительно редко полимеры, растворимые в органических растворителях.

Традиционно для укрепления бумажных листов применяют водные суспензии или растворы природных соединений – клеи из пшеничной муки, крахмала и желатины. Они придают бумаге жесткость, поэтому их пластифицируют глицерином, который, однако, постепенно испаряется. В клеи также вводят антисептики, например тимол. Если в клеи не добавлять антисептики, то при несоблюдении определенных условий хранения на экспонатах могут развиваться микроорганизмы.

Довольно широко применяются для укрепления бумаги эфиры целлюлозы. Клеи на основе МЦ 4–5 %-й концентрации используют для реставрации книг, архивных материалов, документов. Проклейку проводят 1–2 %-ми растворами путем погружения в них бумажных листов на 1 мин. Излишек клея отжимают валиком и экспонат сушат, подкладывая под него антиадгезионную бумагу или лист винипроза. Ветхие листы укрепляют, нанося клей мягкой кистью. Такой же укрепляющий эффект, как МЦ, дают ОЭЦ, МОПЦ. Для реставрации библиотечных фондов используют раствор Na-КМЦ с добавкой глицерина и антисептиков.

Хорошо зарекомендовали себя в качестве укрепляющих материалов для бумаги виниловые полимеры. Так, однородный по составу ПВС высокой чистоты не оказывает отрицательного влияния на бумагу. Для реставрации следует выбирать марки ПВС с молекулярной массой, позволяющей получать не слишком вязкие растворы при концентрации 3–10 %. Содержание ацетатных групп в полимерах (14–27 %) должно обеспечивать полное и быстрое растворение их в воде, а иногда и в водно-спиртовых смесях. Клеи на основе ПВС пластифицируют глицерином.

Очень удобно применять для реставрации бумаги дисперсии сополимеров винилацетата. Некоторые из них пластифицированы или обладают „внутренней пластификацией" и хорошими клеящими свойствами. Дисперсии для реставрации выбирают по гибкости пленки, отсутствию усадки и по размеру взвешенных частиц полимера, которые должны быть в пределах от 2 до 0,2 мкм. Частицы меньших размеров обладают значительной проникающей способностью в бумагу. Наиболее часто используют дисперсии ВА-2ЭГА и СВЭД. Сополимерных дисперсий виниловых и акриловых мономеров в настоящее время известно больше 20 и некоторые из них, по-видимому, найдут применение для укрепления ветхой бумаги и склейки листов. Однако при выборе дисперсий для укрепления бумаги следует соблюдать осторожность. Присутствующие в сополимерах остаточные инициаторы, эмульгаторы, стабилизаторы со временем могут вызывать потемнение пленки. Кроме того, под действием находящихся в бумаге кислотных групп звенья винилацетата могут гидролизоваться с выделением уксусной кислоты. В результате повышается кислотность бумаги, что способствует ее разрушению.

Реже используют для проклейки полимеры, растворимые в органических растворителях. Были проведены работы по укреплению бумажных материалов 1–2%-ми растворами ПВБ, пластифицированного дибутилфталатом, в этиловом спирте. Несмотря на ряд положительных качеств ПВБ – бесцветность, прозрачность, светостойкость, стабильность свойств во времени, растворимость в малотоксичных растворителях, – его вряд ли можно рекомендовать для реставрации бумаги. Пластификатор из полимера постепенно выделяется, он вновь приобретает жесткость. Это может отрицательно сказываться на свойствах реставрируемых объектов. Акриловые полимеры, такие, как ПБМА-НВ, изменяют внешний вид бумаги, придают ей липкость, и поэтому также не рекомендуются.

Для фиксации осыпающихся рисунков их осторожно из пульверизатора опрыскивают разбавленными растворами полимеров. Обычно используют акриловые полимеры в смесях органических растворителей. Лучшие результаты получают при обработке рисунков смесью полимера БМК-5 и кремнийорганического полимера К-9 в этил- или бутилацетате.

При снятии загрязнений с бумаги, тексты и рисунки на которой размываются водой, водно-спиртовым раствором и другими растворителями, их необходимо укрепить. С этой целью проводят обработку текстов и рисунков разбавленными растворами этилцеллюлозы в смеси бензол – этиловый спирт (1 : 1). В последнее время бензол заменяют несколько менее токсичными толуолом и ксилолом. Наибольшее распространение получило укрепление изображений 3%-ми растворами фторопластов Ф-26, Ф-42 в смесях сложных эфиров: этилацетат – бутилацетат (1 : 1), амилацетат – этилацетат – бутилацетат (1 : 1 : 1). Иногда применяют смеси ацетатов с кетонами (ацетоном, метилэтилкетоном). Закрепление растворами фторопластов надежно и удобно. Эти полимеры инертны, светостойки, не меняют внешнего вида изображения. В случае необходимости фторопластовая пленка легко удаляется растворителями. Растворы наносят мягкой кистью или пульверизатором.

Для укрепления „текучих" текстов иногда применяют расплавленный парафин. После промывки бумаги слой парафина осторожно удаляют скальпелем.

Особой осторожности требует реставрация ветхой бумаги древних восточных рукописей. Их создавали на тряпичной бумаге водоразмываемыми чернилами, поэтому реставрацию рукописей – проклейку или ламинирование – следует проводить без применения водных растворов адгезивов. Только в некоторых случаях и после тщательной проверки допустимо кратковременное воздействие растворов полимеров в органических растворителях, содержащих небольшое количество воды.

В настоящее время для укрепления текста и бумаги древних восточных рукописей применяют виниловые, реже акриловые полимеры. Их выбор определяется физико-химическими показателями полимеров, которые подвергают тщательному контролю. Полимерные пленки и образцы бумаги, по составу аналогичной бумаге рукописей, а также образцы бумаги, на которую нанесена полимерная пленка, проверяют на стойкость к старению в условиях искусственного теплового и светового

воздействия. Исследование целого ряда высокомолекулярных соединений показало, что наибольшей стойкостью к старению обладают сополимер СЭВС и фторсодержащий виниловый сополимер, которые длительное время сохраняют свои первоначальные свойства в условиях искусственного старения.

СЭВС — тройной сополимер, получаемый при неполном омылении сополимера этилена с винилацетатом, макромолекулы которого характеризуются различным содержанием звеньев сомономеров. Для реставрации рукописей применяют сополимер СЭВС, макромолекулы которого имеют следующее молярное соотношение звеньев: этилен : винилацетат : виниловый спирт = 10 : 45 : 45. Такое соотношение определяет растворимость СЭВС в смесях органических растворителей и воды. Обычно СЭВС применяют в виде растворов в этиловом спирте, который содержит 10–25 % воды. Для проклейки используют растворы с концентрацией около 3 %, для нанесения на дублировочную бумагу — 15–20 %-е растворы. В процессе проклейки растворы клея осторожно наносят на поверхность листа так, чтобы изменение его внешнего вида было минимальным. Для ламинирования используют микалентную или конденсаторную бумагу, которую после нанесения на нее слоя полимера припрессовывают к фрагменту рукописи при 100 °С. Такая реставрация не сказывается на четкости изображения.

В случаях, когда при проклейке не допускается применения укрепляющих составов, содержащих даже незначительное количество воды, используют растворы фторсодержащего винилового сополимера в смесях органических растворителей.

Ниже приведены рецептуры адгезионных составов для реставрации древних восточных рукописей.

Состав для проклейки бумаги с текстом, устойчивым к малым количествам воды в адгезиве, ч. (масс.) :

СЭВС	3
Этиловый спирт, 96 %-й	88,3
Вода	8,7

Состав для проклейки неводостойких текстов, ч. (масс.) :

Фторсодержащий виниловый сополимер	4–6
Этиловый спирт, 96 %-й	47–48
Ацетон	48–47

Состав для ламинирования бумаги, ч. (масс.) :

СЭВС	20
Этиловый спирт, 96 %-й	64
Вода	16

Глава 10

ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В РЕСТАВРАЦИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОСТИ, КОЖИ И ПОЛУДРАГОЦЕННЫХ КАМНЕЙ

10.1. ИЗДЕЛИЯ ИЗ КОСТИ

Ценным, а для некоторых местностей и единственным, материалом для изготовления разнообразных произведений искусства, ювелирных и хозяйственных изделий является кость – клыки моржа, бивни слона и мамонта, зуб кашалота и нарвала, цевка (кость домашних животных). Кроме того, для изготовления различных поделок применяют кости крупных морских и домашних животных, рога оленей, антилоп, рог носорога. Близки к этим материалам панцири черепах.

Кость (бивни, клыки, цевка) является сложным органо-минеральным образованием. Неорганическая часть (55–70%) состоит в основном из солей кальция (фосфаты, карбонаты, фториды); органическая (45–30%) – оссеин. Эти вещества образуют сложную структуру, пронизанную капиллярами и порами, обладающую анизотропией (причина коробления пластин).

10.1.1. СРЕДСТВА ДЛЯ ОЧИСТКИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОСТИ ОТ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Изделия из кости хорошей и удовлетворительной сохранности (т.е. когда материал не деструктирован, кость сохранила свой химический состав, нет видимых поражений грибами, пятен жира или оксидов металла) и костяные предметы плохой сохранности требуют разного подхода к очистке, консервации и реставрации.

Первая группа изделий требует обычно только очистки и укрепления (монтаж, склеивание), их дальнейшая реставрация зависит от последующего назначения изделия – экспонирование, сохранение в фонде, использование для дальнейшего изучения. Экспонаты из кости, имеющие разрушения, очаги деструкции материала, загрязнения и пятна различного происхождения требуют тщательной очистки и последующего укрепления, удаления пятен, общей очистки, восполнения утрат, тонирования и т.д.

Этические и эстетические пределы вмешательства реставратора в облик и материальную основу экспоната из кости определяются не только устоявшимися взглядами на облик предмета и опасениями за его дальнейшую судьбу, но и объективными показателями: например, наличие пятен грибных поражений может привести к их развитию при изменении влажностного режима хранения. Жировые, восковые, смоляные загрязнения способны при повышении температуры диффундировать в глубину и по периметру. Особенно опасны оксидно-солевые загрязнения (медь, железо). Во влажном, насыщенном оксидами серы и азота воздухе обра-

зуются легкорастворимые в воде соли, которые могут взаимодействовать с неорганической составляющей кости — кальцием, выводя его из костной ткани.

Кость окрашена в светлые тона и является довольно пористым материалом, поэтому поверхностные загрязнения на ней хорошо видны и достаточно прочно удерживаются. На художественных изделиях из кости встречаются чернильные пятна, капли и потеки красок и пищевых продуктов, клей, воски, мушиные следы и т. д. Эти загрязнения со временем претерпевают сложные процессы старения, цементируют пылевые частицы и закрепляют их на поверхности и в порах кости.

Все виды загрязнений активно взаимодействуют с материалом кости, постепенно разрушая его. Пыль состоит из мелкодисперсных частиц различных минеральных соединений (известковые, силикатные, глина, зола, уголь, сажа) органических веществ (смолистые вещества, целлюлоза). Обладая развитой поверхностью, пыль адсорбирует из воздуха воду, оксиды серы и азота. Поэтому наличие пыли на поверхности приводит к изменению физико-химического состояния кости.

Предметы из кости, находившиеся в длительном пользовании, кроме пыли могут быть загрязнены клеями, пластилином, жирами, потом и другими органическими веществами. Составляющие пота и продукты его разложения содержат мочевину, фосфаты, сульфаты, молочную кислоту, при разложении образуют аммиак. Эти вещества могут взаимодействовать как с минеральной, так и с органической частью кости, приводя к разрушению структуры костного материала.

Жиры и смазочные материалы под действием паров воды и кислорода воздуха гидролизуются. Образующиеся свободные жирные кислоты окисляются, при их дальнейшем взаимодействии с костным материалом появляются окрашенные продукты. Жиры и смазочные материалы легко проникают в кость на значительную глубину. Их разложение в глубине приводит к возникновению пятен более прозрачной кости и несмываемых интенсивно окрашенных желтых пятен.

Особое место в ряду загрязнений занимают биоразрушители. Вместе с пылевыми загрязнениями на кость попадают споры бактерий и грибов. Некоторые бактерии вызывают гниение белковой составляющей кости, продуктами жизнедеятельности плесневых грибов являются окрашивающие вещества и органические кислоты. Наличие загрязнений, сорбирующих воду из воздуха, способствует развитию биоразрушителей.

Предупредить разрушение материала экспонатов из кости и их преждевременную гибель можно только тщательным удалением загрязнений как с поверхности, так и, при необходимости, из глубины кости.

Поверхность кости под действием кислорода воздуха и света окисляется. Продукты этого окисления имеют слабую желтовато-коричневую окраску, которую обычно определяют как „патину времени". При очистке от загрязнений необходимо сохранить это свидетельство воздействия времени на поверхность кости. Удаление патины с изделий недопустимо. Поэтому вопрос о степени очистки изделий из кости от поверхностных загрязнений должны решать совместно реставратор и искусствовед.

Вначале очистку изделий из кости проводят „посуху" – щетинной кистью. Если нет специфических загрязнений, а пылевые частицы не закрепились в поровой системе кости, то значительная часть загрязнений при этом удаляется.

На следующем этапе для удаления загрязнений применяют воду, спирт, водные и спирто-водные растворы различных моющих средств. При этом следует учитывать, что анизотропия кости требует осторожного использования водных растворов для ее очистки. Коробление кости при поглощении воды не всегда поддается исправлению. В качестве моющих средств обычно используют бытовые препараты „Прогресс", „Новость", „Астра", „Лотос", „Эра", ОП-7, ОП-10, которые имеют нейтральную или слабощелочную реакцию.

В реставрационной практике при очистке изделий из кости от поверхностных загрязнений широкое применение получили неионогенные моющие средства – полиоксиэтиленовые эфиры жирных спиртов (синтанол ДС-10, тергитол, вольпо и др.), полиоксиэтиленовые эфиры алкилфенолов (ОП-7, ОП-10); оксиды органических аминов (оксид алкилдиметиламина), хорошо растворимые как в воде, так и в ряде органических растворителей (спирты, эфиры, кетоны); катионоактивные моющие средства – высокомолекулярные органические амины (катамин АБ), проявляющие биологическую активность и поэтому выполняющие также функцию антисептиков. Эти моющие средства применяются в виде 0,5–2,0%-х водных или водно-спиртовых растворов. Синтанол ДС-10, оксид алкилдиметиламина и некоторые другие индивидуальные моющие средства можно применять для мытья кости в виде растворов в эфирах (этилацетат, диэтиловый эфир) и спиртах (этиловый спирт, изопропиловый спирт). Безводные моющие составы предпочтительнее при работе с частично разрушенной костью.

Сильно загрязненные поверхности (наличие жировых, белковых загрязнений) очищают составами с ферментными добавками. Ниже приведен один из таких составов, работающий при 20–40 °С, %:

Синтанол ДС-10	2,0
Фермент липаза	0,5
Фермент протеаза	1,0
Дистиллированная вода	96,5

В ряде случаев жировые пятна, капли и следы масляной краски с кости можно удалить с помощью органических растворителей – бензина, этилового спирта, эфиров, перхлорэтилена. Очистку проводят погружением изделия в растворитель, обработкой кистью, наложением тампона, смоченного растворителем, или пасты из мела с растворителем.

Не следует пользоваться для очистки кости составами, в которые входят вещества, модифицирующие поверхность, например, составом ВЭПОС, %:

Олеиновая кислота	2,6
Гидрофобизирующая жидкость ГКЖ-94	1,6
Бензин	48,4

Эмульгатор ОП-7 (или моющее средство „Прогресс")	0,5–2,0
Вода	До 100

Гидрофобизирующая жидкость ГКЖ-94 и олеиновая кислота сорбируются на поверхности кости и препятствуют ее дальнейшей обработке водными составами, затрудняют тонирование и склеивание.

Хорошие результаты дают полимерные пленкообразующие композиции, которыми можно обрабатывать как всю поверхность экспоната, так и его отдельные участки, благодаря тому, что очищающий состав может иметь достаточно высокую вязкость и не растекается по поверхности. В качестве пленкообразующих могут быть использованы как водорастворимые полимеры – ПВС, Na-КМЦ, так и спирторастворимые – полиамиды, ПВБ, а также дисперсии (латексы) полимеров – ПВАД, дисперсии синтетических каучуков и т. д. Для снижения адгезии в состав пленкообразующих композиций вводят многоосновные спирты – глицерин, полиэтиленгликоль (низкой молекулярной массы). Ниже приведены составы некоторых композиций, ч. (масс.):

Состав 1

ПВС	15–20
Глицерин	3–5
Синтанол ДС-10 (ДС-20, ОП-7, ОП-10, оксид алкилдиметиламина)	0,2–0,5

Состав 2

ПВАД	90
Глицерин	3–5
Синтанол ДС-10 (ДС-20, ОП-7, ОП-10, оксид алкилдиметиламина)	0,2–0,5
Вода	5–7

Состав 3

Полиамид спирторастворимый	10
Глицерин	1
Синтанол ДС-10 (ДС-20)	0,05–0,1
Этиловый спирт* (изопропиловый спирт)	100–150

* В некоторых случаях полиамиды растворяются в 75–80%-х растворах спирта.

Пленкообразующие растворы могут содержать ферментные добавки (липазу, протеазу), которые повышают эффективность очистки поверхности кости от специфических загрязнений.

Достаточно старые изделия из кости, очищенные от поверхностных загрязнений, имеют слабую желтовато-коричневую окраску, которая может быть следствием естественного старения (патина времени) или специально выполненного тонирования. Как правило, такую окраску не удаляют, а отдельные участки светлой поверхности (места удаления специфических загрязнений) тонируют природными или синтетическими красителями.

10.1.2. СРЕДСТВА ДЛЯ ОТБЕЛИВАНИЯ КОСТИ

Отбеливающие составы подбирают в зависимости от природы веществ, образующих пятна на поверхности кости.

Часто приходится иметь дело с загрязнениями чернилами. Различные чернила и жидкие красящие составы глубоко проникают в пористую структуру кости и обработка моющими составами лишь ослабляет интенсивность пятна на поверхности. Для удаления пятен чернил применяют этиловый спирт-ректификат (96%-й), смесь этилового спирта с 5% м раствором уксусной кислоты (1 : 1), 5%-й водный раствор аммиака.

Довольно широко используют для удаления цветных пятен на кости окислители – пероксид водорода 3–5 и 10%-й концентрации, хлорамин Б, хлорную известь. Растворы этих препаратов (или кашицу с водой) наносят на окрашенный участок кости на несколько часов, затем удаляют тампоном, промывают водой, осушают спиртом и протирают насухо. Хлорамин Б и хлорную известь следует применять с предельной осторожностью, поскольку выделяющийся в процессе хлор-ион взаимодействует с кальцием кости, переводя его в хорошо растворимый хлорид кальция.

Для удаления многих цветных пятен применяют увлажненный пероксид бария BaO_2, который так же, как и пероксид водорода, является окислителем, но в отличие от пероксида водорода создает на поверхности кости слабощелочную среду.

В качестве отбеливающих средств используют перборат натрия, перкарбонат натрия, перфосфат натрия. Перборат натрия является энергичным отбеливающим средством, содержащим 10,4% активного кислорода. Такое же количество активного кислорода содержит перкарбонат натрия (выпускается под торговым названием „Персоль"). Необходимо учитывать, что перкарбонат натрия образует щелочные растворы. Перфосфат натрия является очень мягким окислителем и позволяет легко контролировать степень отбеливания кости.

Из специфических загрязнений на кости встречаются карбонат кальция (археологические предметы), оксиды и соли железа и меди. Соли других металлов (например, серебра) встречаются достаточно редко, и их удаление следует проводить по методикам очистки соответствующих металлов с учетом особенностей кости как органо-минерального образования.

Для удаления карбоната кальция 1 2%-м раствором соляной кислоты обрабатывают небольшие участки карбонатного налета с последующей промывкой водой и спиртом. Эту обработку необходимо проводить быстро, так как соляная кислота достаточно энергично взаимодействует с минеральной составляющей кости. Более безопасна обработка 2 5%-й уксусной или муравьиной кислотой или их смесями, которые значительно меньше, чем соляная кислота, разрушают кость.

Слабые следы ржавчины удаляют 2%-м водным раствором щавелевой кислоты, смесями уксусной и муравьиной кислот (2 5%-е растворы), винной и лимонной кислотами. Эффективным средством удаления

ржавчины являются консистентные пленкообразующие композиции ПВАД, спиртовых растворов ПВБ и полиамидов с добавлением реагентов для растворения оксидов и гидроксидов железа, позволяющие обрабатывать только загрязненный участок кости. С этой целью для получения таких композиций в составы для очистки кости от общих загрязнений вводят 1–5% ПМАК, лимонной кислоты или трилона Б. Композиции действуют несколько слабее соответствующих водных растворов, поскольку их действие ограничено временем испарения воды и образования пленки. По высыхании и упрочнении пленка снимается вместе с загрязнениями.

Загрязнения медью возникают от медных (латунных) гвоздей, петель, декоративной фольги. Оксиды меди можно удалить 5%-м водным раствором аммиака, водными растворами трилона Б, глицерина. Можно проводить обработку 10–15%-м раствором гексаметафосфата натрия, который относится к мягким растворителям продуктов коррозии меди, латуни, бронзы. Особое место занимает специфический способ удаления продуктов коррозии меди – обработка загрязненной поверхности водной суспензией катионита аммония (Дауэкс-5Х8, КУ-2Х8 и др.), вязкими составами на основе ПВС, глицерина (3–5%) и этилендиамина (3–5%).

10.1.3. ОСУШАЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В РЕСТАВРАЦИЙ КОСТИ

Кость целесообразно обрабатывать в безводных растворах. Водные растворы вызывают коробление изделий из кости, растрескивание и расщепление их при высушивании. Поэтому водная обработка кости должна быть минимальной, а остаточную воду из кости следует удалять с помощью растворителей. Для этого кость полностью погружают в сосуд, заполненный 96%-м этиловым спиртом, и через 15–40 мин (время выдержки зависит от конфигурации и толщины изделия) раствор заменяют на чистый обезвоженный спирт. Обычно проводят 3–4 смены спирта, после чего изделие осушают фильтровальной бумагой и далее сушат на открытом воздухе (можно под небольшим грузом) до полного испарения спирта. Для ускорения сушки можно замещать спирт в кости на более летучий растворитель – диэтиловый эфир или ацетон.

При всех операциях с органическими растворителями следует обеспечить сохранность гравировки на кости. Обычно гравировка затирается цветными красками, чаще всего на восковой основе. Поэтому перед обработкой растворителями изделий с цветной гравировкой необходимо убедиться, что спирт, эфир, ацетон не нанесут вреда красочному орнаменту.

При наличии лаковых покрытий на кости общую обработку органическими растворителями следует исключить.

10.1.4. АДГЕЗИВЫ ДЛЯ КОСТИ

Выбор клеев при реставрации изделий из кости определяется сохранностью самого материала, необходимостью доделок и монтажа сложных плоскостных орнаментов или объемных скульптур.

Хотя эпоксидные смолы дают прочный клеевой шов, но входящий иногда в состав клея пластификатор (дибутилфталат) со временем диффундирует из шва, образуя в прилегающих к нему участках зоны измененной по цвету и прозрачности кости. Кроме того, нерастворимость эпоксидных клеев после отверждения исключает возможность повторной реставрации.

Для музейных экспонатов из кости наряду с традиционными клеями – рыбьим, осетровым, столярным – применяют водные клеи на основе ПВС и ПВАД, спиртовые растворы ПВБ, растворы акриловых полимеров (БМК-5, ПБМА) в этилацетате, ацетоне, метилэтилкетоне.

Реставрируемые изделия из кости часто имеют различные утраты. Восполнение повторяющихся деталей не вызывает затруднений, так как можно снять форму с элемента, аналогичного утраченному и приготовить слепок. Доделки и восполнения утрат на объемных скульптурах из кости могут быть выполнены только при достаточно высоком профессиональном уровне художника-реставратора.

Наилучшей полимерной основой для доделочных масс являются полиэфиры метакриловой кислоты. Эпоксидные, карбинольные, полиэфирные смолы, полистирол, ПВАД признаны для этой цели малопригодны.

Хорошие результаты могут быть получены при использовании промышленно выпускаемого материала норакрил-65, в состав которого входит порошок ПММА, затворяемый в мономере (метилметакрилат или метилметакрилат с метакриловой кислотой с добавкой стабилизатора). Изменяя количество добавляемого к порошку мономера, можно варьировать время отверждения от 5–7 до 40–50 мин.

При восполнении утрат сложного повторяющегося рельефа с сохранившегося участка снимают форму с помощью силиконовых резин – виксинта, сиэласта и др., которые образуют практически безусадочную форму, не прилипают к кости (обладают нулевой адгезией) и с высокой точностью воспроизводят рельеф. При воспроизведении детали в доделочной массе, а для художественной резьбы по кости характерны тонкий рельеф и часто гравировка по поверхности, необходимо последовательно наносить на форму сначала тонкий слой жидкой массы для заполнения рельефа, а затем следующие слои. Доделочные массы на основе норакрила или карбопласта составляют из цинковых белил (5–10%), костяной муки (6–15%) и полимера (75–80%).

Кость, особенно археологическая, может иметь различные оттенки, поэтому доделочные массы тонируют добавлением 1–2% микроталька. Готовые детали окрашивают раствором перманганата калия или цветными лаками.

Высокоэффективными доделочными массами являются полимерные композиции на основе акрилатов БМК-5, 40БМ, 80БМ в сочетании с кремнийорганическими олигомерами (К-9, К-42, К-47, К-101) и костяной мукой. Для получения доделочных масс используют 10%-е растворы акриловых сополимеров с 10–15%-ми растворами кремнийорганических олигомеров, к которым непосредственно перед применением добавляют $^1/_5$ объема 10%-го раствора полиметилсилазана МСН-7. В готовую смесь

вводят костяную муку и, при необходимости, пигменты. Полученной массой заполняют форму и оставляют в ней до полного отверждения (6–8 ч). Прочностные характеристики полученной отливки позволяют подвергать ее механической обработке.

10.1.5. ТОНИРУЮЩИЕ И ЗАЩИТНЫЕ ЛАКИ ДЛЯ КОСТИ

Восполняемые фрагменты из новой кости, места удаления загрязнений и отбеливания отличаются по цвету от основного массива кости, поэтому новоделы и места расчисток необходимо тонировать.

Тона старой потемневшей кости хорошо воспроизводятся при обработке новой или отбеленной кости растительными красителями. Перед окрашиванием подготовленную кость протравливают в 1%-м растворе соли металла (алюмокалиевые квасцы, сульфат железа, дихромат калия и т.д.). После протравливания окрашиваемый участок кости обрабатывают водным или спиртовым настоем красителя.

Использование различных протрав позволяет получать широкую гамму оттенков одного цвета. Так, светлые оттенки коричневого цвета при обработке кости дают водные настои коры дуба, крушины, ольховых шишек, багульника; желтый цвет – зверобоя, шафрана, корня барбариса; красный цвет – корня марены или калгана, побегов малины; светло-зеленые оттенки – хвоща, пижмы, зверобоя (с протравливанием медным купоросом).

Растительные красители создают на кости окраску („тон"), близкую к цвету старой кости, однако протравливание и обработку в настоях красителей следует проводить при температурах 60–80 °С, что невозможно при фрагментарном тонировании.

Синтетические красители дают более резкие тона, поэтому реставратор должен на пробах подобрать необходимую концентрацию красителя или смеси красителей. Поскольку кость имеет белковую основу, для ее окрашивания применяют прямые и кислотные красители, используемые для окрашивания шерсти, меха, кожи.

Для окрашивания кости рекомендуют следующие прямые красители: гелион зеленый, прямой ярко-зеленый, прямой коричневый светопрочный 2КХ, прямой черный З, прямой розовый С светопрочный, прямой синий светопрочный. Прямые красители относятся к классу азокрасителей и являются натриевыми солями сульфокислот или карбоновых кислот. Окрашивают кость (шерсть, желатину) из нейтральных или слабощелочных ванн в присутствии электролитов (хлорид или сульфат натрия).

Цветовая гамма прямых красителей очень широка и охватывает все цвета от желтого до черного. Простота рецептуры и безопасность красящих составов для материала кости делает прямые красители наиболее удобными при реставрации и воссоздании изделий из кости. Для окрашивания кости прямыми красителями используют раствор следующего состава, г:

Краситель прямой	0,05 - 0,2
Хлорид натрия (поваренная соль)	2,5
Вода	До 100 мл

Введение в красящий состав электролита способствует получению более интенсивного, ровного и глубокого прокрашивания кости. Окрашивание проводят в стеклянной или фарфоровой посуде при 60 80 °С. Продолжительность процесса можно изменять от 5 до 30 мин в зависимости от желаемой глубины цвета. После окрашивания изделие промывают водой, обезвоживают спиртом и высушивают под прессом.

Из кислотных красителей для окрашивания кости применяют: кислотный зеленый 4Ж, кислотный синий К, кислотный черный С, кислотный бордо, кислотный коричневый К. Рецептура и технология крашения в этом случае такая же, как и при использовании прямых красителей, но вместо хлорида натрия в раствор вводят уксусную кислоту. Рекомендуется раствор следующего состава:

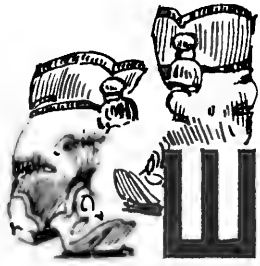
Краситель кислотный	0,05–0,2 г
Уксусная кислота, 30%-я	1 мл
Вода	До 100 мл

Под ажурные, прорезные пластины кости в изделиях обычно подкладывают цветную фольгу, слюду, ткань или бумагу. Эти подкладки в просветах пластин кости ветшают, выцветают и практически всегда подлежат замене или дублированию.

Металлическая фольга (обычно медная) утрачивает лак (окрашенная желатина), лужение или серебрение. После очистки фольги от загрязнений и остатков разрушенного лака и выравнивания на нее наносят новый слой лакового цветного покрытия. Обычно встречается фольга, окрашенная в золотисто-желтый, зеленый, синий и красный цвет различных оттенков. Для получения лака в 20%-й теплый водный раствор желатины прибавляют по каплям (до достижения желаемой окраски в тонком слое) концентрированный раствор прямого или кислотного красителя. Теплый раствор наносят кистью на фольгу и задубливают поверхностной обработкой 10%-м водным раствором таннина или в парах формальдегида в течение нескольких часов. Обработка желатинового слоя парами формальдегида приводит к значительной хрупкости пленки.

Цветные лаки для фольги могут быть получены на основе копалового лака, к которому добавляют предварительно приготовленный спиртовый раствор красителя.

При необходимости сохранить шелушащуюся лаковую пленку реставраторы сталкиваются со значительными трудностями: высокая степень задубленности меняет поверхностные свойства желатиновой пленки, она плохо смачивается водными и спиртовыми растворами, что затрудняет подбор клеев. В ряде случаев удается воссоздать лаковую поверхность орошением и укладкой чешуек желатиновой пленки спиртовыми растворами ПВБ или полиамида.



10.2. ИЗДЕЛИЯ ИЗ КОЖИ

Шагрень, пергамент, юфть, замша — все это натуральная кожа различной выработки. Натуральная кожа является, вероятно, одним из первых известных человеку материалов, которые он применял и применяет до сих пор для изготовления одежды, обуви, предметов искусства и быта. При археологических раскопках изредка встречается невыделанная, сырая кожа, как правило, плохо сохранившаяся, так как легко подвергается биологическому разрушению. Изделия из кожи попадают в музеи в значительной степени утратившими свои первоначальные свойства: гибкость, прочность, цвет, стойкость к атмосферным воздействиям.

10.2.1. СРЕДСТВА ДЛЯ ОЧИСТКИ КОЖИ

Выбор способа очистки кожи зависит от ее сохранности, вида, характера повреждений. Сухую кожу после механической очистки от пыли и загрязнений протирают тампоном, смоченным водой, слабым раствором карбоната натрия или мыльной пеной с последующим протиранием влажным тампоном. Можно применять водные растворы, содержащие ПАВ и органические растворители.

Для очистки темных кож используют состав, в который входит бычья желчь, этиловый спирт и дистиллированная вода (1 : 1 : 2). Для светлых кож предложена очищающая паста следующего состава:

Детское мыло	15 г
Тетраборат натрия (бура)	5 г
Аммиак, 10%-й водный раствор	80 мл
Этиловый спирт	6,2 мл
Вода дистиллированная	120 мл

После обработки кожи этим составом ее поверхность протирают влажным тампоном.

Мокрую археологическую кожу следует очищать составом, в который обязательно входит антисептик, например, этиловый спирт – вода – глицерин – тимол. Введение в очищающие составы нейтральных моющих средств (ОП-7, ОП-10, „Прогресс", синтанолы) и низкомолекулярных ПЭГ значительно улучшает очистку кож от различных загрязнений.

Пятна грибных поражений, в том числе и цветные, можно удалить или ослабить при обработке раствором пероксида водорода, в который добавлен 2%-й водный раствор аммиака.

Пятна продуктов коррозии (соединения железа, меди) удаляют с кожи растворами щавелевой кислоты или трилона Б. При этом следует учи-

тывать, что вместе с продуктами коррозии из кожи удаляются жировые и дубящие вещества, которые необходимо восполнять.

10.2.2. АНТИСЕПТИКИ ДЛЯ ОБРАБОТКИ КОЖИ

Археологические изделия из кожи требуют немедленной антисептической обработки, предметы музейного хранения – при реставрации или при обнаружении на них биоразрушителей (колонии бактерий, грибы, различные кожееды, моль).

Для изделий из кожи, в зависимости от ее сохранности и сочетания с другими материалами, можно применять *п*-дихлорбензол, кремнефторид натрия, неопинамин, гардон, подфенфос, фоксим (препарат „Аэроантимоль"), *п*-нитрофенол, *п*-хлор-*м*-крезол, 2-гидроксидифенил, салициланилид, β-нафтол, β-гидроксинафтальдегид, 4,5,6-трихлорбензоксазолинон-2. *п*-Нитрофенол рекомендован для защиты кожаных изделий в условиях тропического влажного климата.

Археологическую кожу для обеззараживания и консервации обрабатывают последовательно формалином, мыльным раствором, а затем композицией жировых веществ с добавлением 0,8 % антисептика, например, *п*-хлор-*м*-ксиленола или *п*-нитрофенола.

10.2.3. СРЕДСТВА ДЛЯ РЕСТАВРАЦИОННОГО ДУБЛЕНИЯ КОЖИ

При дублении кож происходит дополнительное формирование структуры материала, улучшаются его физико-механические характеристики, уплотняется лицевая поверхность кожи.

К минеральным дубящим веществам относятся соединения хрома, алюминия и циркония, каолин, полимеры кремниевой и фосфорной кислот; к органическим – природные (растительные) и синтетические (фенолоформальдегидные смолы, глутаровый альдегид) дубители. Наибольшее распространение в реставрационной практике получили органические дубители, важным качеством которых является их способность фиксировать рисунок, вытисненный на лицевой поверхности кожи. Из растительных дубителей наиболее употребительны танниды ивы, мимозы, бука, каштана, квебрахо.

Синтетические дубители выпускаются промышленностью под названиями: дубители № 2, НБ, БНС, СПС, таниган, босинтан, иргатан, скитан и др. Для получения более мягких, пластичных кож рекомендован полифункциональный дубитель, являющийся продуктом взаимодействия алкилсульфохлорида с мочевиноформальдегидной смолой. Предложены синтетические дубители на основе акриловой и метакриловой кислот. Ценным свойством водорастворимых полимеров является их способность реагировать с функциональными группами коллагена. При этом происходит структурирование дермы вследствие сшивания молекулярных цепей коллагена. Из водорастворимых полимеров для улучшения качества кожи применяют: ПВС, ПАК, ПМАК, сополимер стирола с малеиновым ангидридом (стиромаль), полиизоцианаты, продукты конденса-

ции фурфурилового спирта, аминосмолы, низкомолекулярные конденсаты мочевины или меламина с формальдегидом и др. Дициандиамидоформальдегидные смолы являются основой для производства дубителя ДДАМ-2с. Аминосмолы в сочетании с природными таннидами придают жестким кожам повышенную мягкость при сохранении естественной лицевой поверхности.

Глутаровый альдегид повышает мягкость кожи, увеличивает ее влагостойкость. Глутаровый альдегид, подобно водорастворимым полимерам, способствует сшиванию полипептидных цепей коллагена. С целью дубления кожу обрабатывают 2–5 %-ми водными растворами глутарового альдегида.

10.2.4. СРЕДСТВА ДЛЯ МЯГЧЕНИЯ И ЖИРОВАНИЯ КОЖИ

Изделия из кожи (в том числе и пергамент) при длительном хранении претерпевают существенные изменения, особенно при неблагоприятных условиях хранения (археологическая кожа). Происходит глубокая деструкция коллагена и других белков, окисляются и диффундируют на поверхность жиры, окисляются и вымываются углеводы. В результате кожа становится жесткой, ломкой, а при длительном воздействии воды деформируется и разрушается.

Процесс реставрации подобных материалов состоит из нескольких стадий. После обязательного антисептирования необходима обработка веществами, придающими коже эластичность и способствующими ее распрямлению.

Для восполнения жировых веществ в коже применяют различные жирующие препараты, которые повышают прочность, мягкость и пластичность кожной ткани. Жиры адсорбируются структурными элементами кожи в виде прерывистого слоя, структурные элементы смазываются жиром, что усиливает их скольжение друг относительно друга и способствует ориентации волокон, повышая таким образом прочность и пластичность кожи. Кроме того, кожа приобретает свойство плохо смачиваться водой. Оптимальное содержание жиров в коже должно находиться в пределах 10–20 %. Так как коллагеновые волокна в процессе длительного хранения в значительной степени обезвоживаются, то часто наряду с жированием необходимо вводить в кожу вещества, регулирующие содержание воды.

Жирующие материалы можно разделить на несколько групп:

1) масла, жиры и воски животного и растительного происхождения, применяемые в виде эмульсий, растворов в органических растворителях или в другом виде;

2) продукты переработки животных и растительных жиров – мыла, сульфированные масла (ализариновое масло), сульфированные жирные спирты, продукты расщепления жиров (олеиновая кислота, стеарин, глицерин), продукты концентрации жирных кислот и гидрогенизации жиров (саломас, полимеризованные масла);

3) нефтепродукты – минеральные масла, вазелины, полиэтиленовые воски, парафиновые дисперсии, нафтеновые кислоты и т. д.;

4) прочие материалы – полигликоли, маслообразные ПАВ, синтетические жиры и жирные кислоты, кремнийорганические соединения и т. д.

Из натуральных жиров для реставрации изделий из кожи применяют рыбий жир, жир морских животных (ворвань), костное, копытное, подсолнечное, соевое, касторовое, рапсовое, кокосовое, льняное, спермацетовое масла, кашалотовый и пальмовый жиры и т. д.

В последнее время натуральные жирующие препараты все больше заменяют синтетическими. Это вызвано тем, что натуральные жиры недостаточно прочно удерживаются кожной тканью и легко диффундируют к ее поверхности. Наилучшие результаты при жировании кожи достигаются при использовании композиций из 3–5 компонентов, а также эмульсий.

Хорошо зарекомендовали себя в качестве жирующих веществ смеси пчелиного воска, окисленного парафина или полиэтиленового воска с натуральными растительными или животными жирами. Промышленность выпускает жирующие препараты, которые состоят из смеси животного жира, минерального масла высокой степени очистки и перхлорэтилена. Ниже приведен состав таких препаратов – Авилена-1 и Авилена-2, представляющих собой густые маслянистые жидкости, %:

	Авилен-1	Авилен-2
Песцовый мездровый жир	40	–
Свиной мездровый жир	–	40
Минеральное машинное (индустриальное) масло	50	50
Перхлорэтилен	10	10

Для получения устойчивых жирующих эмульсий и повышения смачиваемости волокон в качестве эмульгаторов применяют сульфированную ворвань, ализариновое масло, олеиновую кислоту, стеарокс, неионогеные ПАВ, в частности синтанол ДС-10.

Наибольшим сродством к волокнам кожи обладают жирующие вещества с реакционноспособными полярными группами: OSO_3H, SO_3H, COOH, OH. Можно полагать, что сульфогруппы образуют химические связи с аминогруппами коллагена, обеспечивая прочное сцепление жирующих веществ с кожной тканью.

Для консервации археологической кожи применяют составы на основе глицерина. Влажную кожу обрабатывают 5–10%-м раствором ПВС с добавлением глицерина. Хорошие результаты дает смесь, состоящая из *трет*-бутилового спирта, копытного масла и цетилового спирта. Можно применять эмульсию, включающую спермацет, копытное масло, ланолин и пчелиный воск. Для эмульгирования в смесь добавляют желатину, стеарат натрия и тетрахлорметан, а в качестве антисептика – спиртовой раствор тимола.

При многоступенчатой обработке кожи влажную кожу жируют с двух сторон 50%-м глицерином. Когда он впитается, кожаный предмет на 15–30 мин помещают в смесь следующего состава, ч:

Копытное масло	170
Турецкое красное масло	200

Ланолин	15
ПЭГ-1500	50
Вода (теплая)	1

Затем кожу переносят в смесь спиртов – *трет*-бутилового, цетилового и мирицилового.

С целью мягчения и жирования изделия из толстой и темной сухой кожи в реставрационной практике обрабатывают пластифицированной смазкой – расплавом 25 г янтаря в 100 мл копытного масла. Для приготовления более мягкой смазки в 30–40 г расплавленного воска вводят при перемешивании 100 г копытного масла, 0,15 г антиокислителя – *п*-гидроксидифениламина и после охлаждения смеси 5,2 г тимола.

Для очистки и мягчения светлых кож и переплетного пергамента рекомендуют ланолиновую эмульсию следующего состава, мл:

Этиловый спирт	62
Глицерин	8
Ланолин	5
Мыло нейтральное	2 г
Дистиллированная вода	100

Смягчение старых разрушенных кож может быть достигнуто погружением в раствор, содержащий в 1 л дистиллированной воды 40 г ПЭГ-400 и 125 г ПЭГ-1500.

Для жирования кожи и повышения ее водостойкости применяют различные кремнийорганические соединения и композиции на их основе. Низкое поверхностное натяжение растворов полиорганосилоксанов способствует их глубокому проникновению в материал и хорошей сорбции на волокнах. Реакционноспособные группы полиорганосилоксанов (H, OH, NH_2) взаимодействуют с активными группами белков кожной ткани и функциональными группами дубильных веществ, имеющихся в коже.

При использовании полиорганосилоксановых жидкостей, не содержащих активных групп в макромолекуле, не происходит их закрепления в коже, и в результате постепенной миграции этих веществ наблюдается снижение эффекта жирования и водостойкости.

В качестве растворителей для КОС используют: для ГКЖ-94, ГКЖ-8, ПМС-200 – уайт-спирит, толуол, бутилацетат; для смолы Ф-9 – толуол; для кремнийорганического каучука СКТН – бутилацетат. Для приготовления эмульсий ГКЖ-94 и ПМС-200 растворяют в уайт-спирите или бутилацетате и этот раствор вводят в воду (50 %), содержащую 0,5–1,0 % ПВС в качестве эмульгатора. Для закрепления КОС в коже в раствор ГКЖ-94 и СКТН добавляют катализатор отверждения – ТБТ.

Ниже приведены жирующие составы на основе КОС, %:

Состав 1

ГКЖ-94	45
СКТН	45
ТБТ	10

Состав 2

ПМС-200 (100, 150)	67,5–60
ГКЖ-8 (8М, 8КМ)	25,0–30
ТБТ	7,5–10

Состав 1 используют в виде 10–15%-го раствора в толуоле или бутилацетате, состав 2 – в виде 10–15%-го раствора в бутилацетате. При расходе до 10 мл состава на 1 $дм^2$ кожи ее водопоглощение снижается в 2 раза и значительно повышается эластичность.

Рекомендуется проводить ступенчатую обработку кожаных изделий; обработка 10%-м раствором ТБТ, выдержка с постепенной сушкой и вторая обработка 80%-ми растворами кремнийорганических соединений (ГКЖ-94, ПМС-200, СКТН) в бутилацетате. В результате такой обработки водозащищенность кожи, стабильность ее формы и размеров возрастают в 5–6 раз.

Перспективным является применение метилфенилсилоксановых олигомеров К-9, К-42 в спиртовых растворах ПЭГ-400 – ПЭГ-1500. Подобные составы являются регуляторами влажности кожи и обеспечивают длительное сохранение ее эластичности.

10.2.5. КЛЕИ ДЛЯ РЕСТАВРАЦИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОЖИ

При реставрации изделий из кожи возникает необходимость соединения разрывов, подклеивания заплат, подведения прочной эластичной основы. Можно проводить склеивание кожи животными клеями – мездровым или осетровым, однако эти клеи глубоко проникают в кожную ткань, делая ее жесткой и затрудняя дереставрацию. Лучшие результаты дают синтетические клеи на основе полиакриламида, Na-КМЦ, МЦ, ПВС, ПБМА, акриловых сополимеров типа БМК-5, ПВБ, ПВА и водных дисперсий ПВАД, ВА-2ЭГА, СВЭД. Наиболее прочные соединения образуют ПВАД и БМК-5, наименее прочные – 10%-е клеи на основе МЦ.

Окрашенные или светлые кожи практически не выдерживают нанесения воды или органических растворителей – образуются ореолы. Для склеивания таких кож применяют клеи-расплавы. Обладающие высокой адгезией клеи-расплавы наносят на склеиваемые поверхности не сплошным слоем, а редкой сетью точек и затем соединяют материал при нагревании. Дереставрацию таких клеевых швов также проводят при локальном нагревании.

Для реставрационных целей рекомендуется клей-расплав на основе ПБМА, содержащий 10% канифоли и 5% касторового масла. Клей-расплав имеет температуру плавления 85–90 °С и дает высокоэластичные швы. Введение в состав клея 10% кремнийорганической смолы К-9 придает клеевому шву водостойкость.

Высокопрочные клеевые швы образуют клеи-расплавы, состоящие из полиамида ПА-548 и *п*-толуолсульфамида в соотношении 8÷6 : 2÷4.

10.3. ПОЛУДРАГОЦЕННЫЕ КАМНИ

Янтарь, жемчуг, алмазы, малахит, яшмы, лазурит и другие полудрагоценные и поделочные камни широко используются в отделке ювелирных и художественных изделий, а часто служат основой разнообразных произведений искусства. При этом камень может являться как частью художественного изделия, так и его основным компонентом. Камень используют как материал, из которого вырезают, вытачивают чаши, вазы, скульптуры, различные предметы прикладного назначения. Нередко полудрагоценные, поделочные, цветные камни применяют в виде тонких пластин для облицовки различных предметов, придавая камням не только определенную форму, но и подбирая сложный рисунок камня, для чего его подвергают распиливанию.

Истинно драгоценными считаются камни, обладающие тремя основными качествами: красотой, долговечностью и малой распространенностью в природе. Традиционными ювелирными камнями являются алмаз, изумруд, рубин, аквамарин, сапфир, шпинель, гранат и т.д. В реставрационной практике приходится сталкиваться в основном с очисткой поверхности этих камней от загрязнений, что достигается обычно их промывкой в моющих растворах, иногда с добавлением аммиака. Поэтому собственно реставрация драгоценного камня здесь не рассматривается, так же, как и возможность их замены на имитации.

В художественных и ювелирных изделиях находят применение камни органического происхождения – жемчуг, янтарь, коралл, гагат, перламутр. Реставраторам приходится заниматься не только очисткой, но и их обработкой.

К третьей группе относятся полудрагоценные камни – малахит, лазурит, бирюза, яшмы.

10.3.1. ЯНТАРЬ И ГАГАТ

Высокохудожественные изделия из янтаря и с янтарем, многочисленные археологические предметы, электроизоляторы из янтаря в различных приборах – все это различные направления использования этого камня. По происхождению *янтарь* является ископаемой высокополимеризованной смолой различных видов хвойных деревьев, произраставших в меловом периоде. Температура плавления янтаря 287 °С, плотность – от 1,08 до 1,3 г/см^3, твердость – от 2 до 2,5 (по шкале Мооса). Он имеет смоляной блеск, может быть прозрачным и непрозрачным. Прозрачные янтари имеют окраску от желтоватой до винно-красной, встречаются образцы светло-желтого цвета различных оттенков со свилями белого цвета, бесцветные, попадается однородный молочно-белый непрозрачный янтарь.

При нагревании и давлении мелкие кусочки янтаря можно сплавить в единую массу, практически мало отличающуюся от некоторых видов исходного янтаря. Для настоящего янтаря типичным является содержание янтарной кислоты $(CH_2COOH)_2$ от 3,2 до 8,2 %. Это главное отличие янтаря от похожих на него ископаемых смол.

На поверхности янтаря постепенно образуется красновато-коричневая оксидная пленка – своеобразная патина, что необходимо учитывать при мытье и очистке изделий из янтаря. Янтарь плохо смачивается водой, поэтому для очистки изделий из янтаря следует применять спирто-водные смеси с добавлением 0,2–0,5 % неионогенных ПАВ (синтанол, ДС-10, ОП-7, ОП-10 и др.). Компактный янтарь незначительно растворяется в этиловом спирте, хлороформе, эфирах, бензоле, диоксане. Хорошо растворяется в ароматических и терпеновых углеводородах. Это ограничивает возможность очистки янтаря в органических растворителях, особенно при наличии на изделиях тонких рельефов.

При необходимости изменения цвета и прозрачности янтарь можно подвергать термической обработке. Медленное нагревание (до 100 °С) и охлаждение мутного (белого) янтаря в песке делает его прозрачным, однако он приобретает более интенсивную коричневую до красной окраски. К тому же в результате термической обработки на янтаре развивается трещиноватость, и такие образцы становятся непригодными для восполнения утрат.

Для восполнения утрат на изделиях из янтаря можно применять эпоксидную смолу с добавлением янтарной крупки или муки и пигментов. Подобные заделки достаточно быстро меняют цвет и через некоторое время отделяются по клеевому шву. Вопрос о долговременном склеивании янтаря синтетическими клеями до настоящего времени не решен. Лучшим адгезивом остаются воскосмоляные композиции. В зависимости от цвета янтаря и размеров склеиваемых фрагментов в качестве смолы в такие композиции вводят канифоль, кедровый бальзам, даммару, шеллак. С целью пластификации к смоле добавляют 10–30 % пчелиного воска.

Довольно часто в литературе встречаются упоминания о черном янтаре, однако этот минерал не имеет отношения к янтарю – это *гагат* – черная блестящая ископаемая смола или углеподобное вещество плотного, однородного строения с раковистым изломом. Гагат вязок, прочен, легко подвергается механической обработке и хорошо полируется, приобретая неяркий блеск.

Существует несколько типов ископаемых черных смолоподобных веществ, объединяемых названием „гагат". Образовавшиеся из древесины некоторых хвойных пород, они представляют собой сложные смеси полимеризованных гуминовых кислот.

Гагат встречается в древнейших ископаемых торфяниках, слабоизмененных бурых и каменных углях, глинистых горных породах близ угольных пластов. Твердость гагата от 3 до 4 (по шкале Мооса), плотность – от 1,3 до 1,4 г/см^3. При нагревании до 150–200 °С пластинки из гагата могут быть изогнуты. С древнейших времен гагат применяется

для изготовления бус, амулетов, резных мелких изделий, для инкрустации наряду с другими минералами, янтарем и перламутром. Поскольку гагат содержит значительное количество смолоподобных веществ, его нельзя промывать органическими растворителями. Для очистки поверхности (гравировки, резьбы) гагата рекомендуется применять водные растворы различных моющих средств. Для реставрации и восполнения утрат следует пользоваться только гагатом, учитывая его доступность, хотя некоторые сорта эбонита достаточно хорошо его имитируют. Для склеивания гагата можно применять низкоплавкие воскосмоляные композиции.

10.3.2. ЖЕМЧУГ И ПЕРЛАМУТР

Жемчуг представляет собой органо-минеральное образование – продукт нарушения жизнедеятельности перламутрообразующих морских или пресноводных моллюсков. Природный жемчуг имеет обычно близкую к шарообразной форму и по оттенкам цвета называется белым, розовым, желтым, черным и т.д. Встречающиеся крупные экземпляры жемчужин часто имеют неправильную форму („барокко"). Во многих странах Европы и Северной Америки в прошлые века была развита добыча пресноводного жемчуга, в северных областях России довольно значительная.

Речной жемчуг, хотя часто и имел незначительные размеры (2,5–6 мм в поперечнике), широко использовался в изделиях прикладного и народного искусства. В XX веке добыча речного жемчуга практически прекращена. С начала XX века начинает развиваться промышленность культивированного жемчуга.

Наряду с культивированным жемчугом достаточно широко встречаются и его имитации. Распространены несколько видов имитации жемчуга: полые стеклянные шарики, покрытые изнутри тонким слоем жемчужной эссенции (приготовляют из чешуи рыб – уклейки, сельди и др.) и залитые воском (бургундский жемчуг); шарики из опалового стекла, алебастра (римский жемчуг); шарики из перламутра, покрытых перламутровым лаком пластмасс и т.д. Имитацией черного жемчуга являются полированные шарики гематита (кровавика), розового жемчуга – шарики из розового коралла. Такие имитации легко распознать по плотности, люминесценции в УФ-лучах, рентгеноструктурным анализом.

Основными составными частями жемчуга (и перламутра) являются кальциевые минералы – арагонит и кальцит (10–95%), органическое вещество конхиолит (4,5–85%) и вода (0,5–4,0%). Сочетание этих веществ в строго определенных структурах и наличие значительного количества органического вещества определяет легкую подверженность жемчуга различным загрязнениям и изменениям, связанным с процессами окисления и дегидратации органического компонента. Основу органического компонента составляют аминокислоты, далее следуют глицерин, тирозин, аломин, валин, серин и аспаргиновая кислота. Цвет органического вещества в жемчуге коричневый, желтоватый, розовый и т.д. Так

как чистые аминокислоты имеют белый цвет, то окраску связывают с наличием определенных красящих пигментов: золотистый и кремовый цвет – повышенное содержание меди и серебра, розовый – натрия и цинка.

Перламутр раковин различных моллюсков обладает незначительным сверканием и блеском, на глубину просвечивает слабо, в то же время для него характерна яркая радужная игра цветов. Это свойство внутренних слоев раковин широко используется в изготовлении бытовых предметов (пуговицы, гребни, веера) и особенно в инкрустации различных предметов прикладного искусства.

Ювелирный жемчуг сохраняет свои замечательные оптические свойства не бесконечно. Его „жизнь" равна средней продолжительности жизни человека – 70 годам, иногда – 100–150 годам. Позднее жемчуг теряет блеск, становится тусклым, исчезает его сверкание, он „умирает".

Археологические изделия с жемчугом требуют немедленной консервации, так как на воздухе жемчужины обычно рассыпаются в порошок. Жемчуг в изделиях XVII–XVIII веков (праздничные и свадебные платья, головные уборы, оклады церковных книг и икон и другие предметы) обычно представляет собой тусклые серовато-желтые шарики. Продолжительность жизни жемчуга зависит от его хранения и использования в быту. Можно выделить следующие причины исчезновения ювелирных качеств жемчуга: высыхание, механические повреждения и растворение поверхностного слоя, превращение арагонита в кальцит.

Жемчуг содержит достаточно много воды (2–4%), которая входит в структуру органического вещества, „склеивающего" арагонитовые пластины (кристаллогидратная вода) и, кроме того, частично занимает поры в этом веществе (гигроскопическая вода). Потеря воды, высыхание поверхностного слоя жемчужин при комнатной температуре идет медленно, теряется при этом в основном поровая вода. При повышении температуры скорость обезвоживания резко возрастает – высвобождается и испаряется кристаллогидратная вода. При потере воды разрываются связи органических молекул, денатурируются белки, исчезают цементирующие свойства органического вещества в поверхностных слоях жемчужин. Роль воды в сохранении декоративных свойств жемчуга следует учитывать при хранении и экспонировании изделий с жемчугом. Строгое соблюдение оптимальных температурно-влажностных условий (температура 15–18 °С, влажность 55–60%) позволяет существенно продлить сохранность жемчуга.

Значительное содержание в жемчуге и перламутре карбоната кальция (арагонит) определяет его отношение к кислотам. Даже под влиянием такой слабой кислоты, как молочная, жемчуг быстро разрушается, полностью теряя свою минеральную составляющую. Кратковременное воздействие духов и других косметических средств не портит жемчуг, длительное же их присутствие может его серьезно повредить.

Исторически жемчуг, потерявший блеск и сверкание, „лечили": жемчужину подбрасывали в пищу птицам (обычно гусям), через день птицу убивали и жемчужину извлекали. Обработанная желудочным со-

ком жемчужина лишалась верхних, частично разрушенных поверхностных слоев, и после шлифования и полирования приобретала блеск и сверкание.

Для очистки поверхности жемчуга рекомендуется применять 70%-й раствор этилового спирта в теплой слабоаммиачной воде (0,5–1,0%-й раствор аммиака). После высушивания обработанную этим раствором жемчужину в течение суток рекомендуется выдерживать в парафине и костном масле с небольшой добавкой легкого бензина.

Потускневший жемчуг можно промывать соленой водой (2–3%-й раствор NaCl) или 5–7%-м раствором карбоната калия, загрязненный жемчуг можно промывать в мыльной воде или теплых растворах нейтральных СМС.

Для удаления частично разрушенных поверхностных слоев жемчуга можно применять 1–2%-е растворы соляной или азотной кислоты, 3–5%-е растворы трилона Б. Такую обработку следует проводить с предельной осторожностью, так как даже при последующей интенсивной промывке водой и сушке жемчужин 80%-м, а затем 90- и 96%-м этиловым спиртом часть раствора остается в глубине материала и через некоторое время может начаться разрушение жемчужины. Поэтому для удаления частично разрушенных поверхностных слоев жемчуга перспективны полимерные пленкообразующие очищающие составы.

В изделиях жемчужины обычно либо нанизаны на нить, либо закреплены с помощью мастики на штифте в чашевидном основании. Мастики готовят из смеси природных смол – мастикса, шеллака. Сплавлением различных веществ получают так называемую жемчужную смолу, бесцветную, текучую при нагревании, жесткую и прочную при охлаждении.

В настоящее время при реставрации ювелирных изделий часто пользуются цианакрилатными, эпоксидными, полиэфирными и другими безусадочными клеями. Жемчуг после демонтажа, реставрации и очистки основы и удаления остатков клеящих мастик может быть закреплен на штыревом основании с помощью цианакрилатного клея. Циакрин-ЭО представляет собой не содержащую растворителей композицию на основе эфира цианакриловой кислоты. Клей отверждается за счет содержащейся в воздухе воды, схватывание достигается за несколько минут, окончательное высыхание – за 24–48 ч. Для разрушения клеевого соединения реставрируемое изделие выдерживают в растворителе (ацетоне, диметилформамиде) или кипятят в водном растворе нейтрального моющего средства с последующим удалением клеевой пленки.

10.3.3. КОРАЛЛЫ

Применение кораллов в ювелирных и художественных изделиях известно с эпохи палеолита. Колонии полипов образуют древовидные постройки с диаметром ветвей 4–10 мм, слагающие рифы и атоллы. В ювелирном деле и художественных промыслах используют немногие виды подкласса восьмилучевых кораллов: красный коралл, реже голубой и черный кораллы.

В состав кораллов входит 85% кальцита $CaCO_3$, 3% карбоната магния $MgCO_3$, следы оксида железа (III) Fe_2O_3, 1,5–4% органического вещества конхиолина. У голубых и черных кораллов содержание конхиолина преобладает, что сказывается на их физико-механических свойствах: в частности, плотность голубых и черных кораллов 1,32–1,35 г/см^3, тогда как у красных 2,6–2,7 г/см^3. Блеск обработанных кораллов матовый, на полированных плоскостях – стеклянный, на изломе – раковистый, иногда жирный.

Достаточно высокая хрупкость приводит к образованию сколов, невысокая твердость (3,5–4 по шкале Мооса) снижает стойкость отделки (полировки). Кораллы довольно легко впитывают различные масла и жиры, заметно изменяя при этом цвет. Для удаления жировых пятен кораллы промывают в предельных углеводородах и спиртах. Следует избегать использования для удаления жировых пятен с изделий из кораллов хлорированных углеводородов и сложных эфиров (из которых могут выделяться кислоты), так как карбонаты – основа кораллов – легко взаимодействуют с кислотами даже в следовых количествах и поэтому практически всегда нарушается полировка. Для очистки поверхности кораллов можно применять водные и водно-спиртовые составы с ПАВ.

Для склеивания кораллов пригодны практически любые бесцветные клеи; лучше всего пользоваться спиртовыми растворами ПВБ, можно в композиции с метилфенилсилоксановыми олигомерами К-9, К-42 или К-47, которые придают твердость клеевому шву.

В качестве доделочных масс для восполнения утрат коралла используют окрашенные гипс, рог, кость, синтетические полимеры (например, полиэфирные смолы) с наполнителями и пигментами. Доделочные массы на основе полиэфирных смол после отверждения могут быть подвергнуты механической обработке.

10.3.4. БИРЮЗА, ЛАЗУРИТ, МАЛАХИТ

Бирюза – один из немногих драгоценных камней, используемых человеком с глубокой древности. Бирюзу – сравнительно недорогой и легко обрабатываемый камень – находят при археологических раскопках практически во всех частях света. Широко применялась бирюза в средние века, используют ее и в настоящее время. В музеях бирюза встречается в сочетании с металлом (ювелирные украшения, рыцарские доспехи и оружие, ритуальные предметы), другими камнями, тканями.

Бирюза – минерал из группы основных водных фосфатов меди. Цвет собственно бирюзы изменяется от яркого синевато-голубого до бледно-голубого и практически белого. Появление зеленых тонов в окраске бирюзы связано с присутствием ионов трехвалентного железа. Бирюза достаточно твердый минерал (5–6 по шкале Мооса), плотность 2,40–2,88 г/см^3.

Довольно часто за бирюзу выдают органогенный минерал одонтолит, известный также под названием „костяная бирюза", который представ-

ляет собой окаменелые кости, зубы и бивни мамонтов и других животных, пропитанные водным фосфатом железа.

Особенности химической природы и строения бирюзы определяют ее старение и изменение в период бытования и хранения. Бирюза может обесцвечиваться на солнце, со временем или под действием спиртов, духов, ароматических масел, жиров, мыльной пены, бензина, ацетона, щелочей и кислот она приобретает зеленоватую или коричневато-зеленую окраску с изменением качества поверхности.

Имитации и синтетическая бирюза распространены достаточно широко. При спекании кремнезема, карбоната кальция, соды и смеси солей меди могут образовываться бирюзоподобные материалы. Синтетические минеральные образования из смеси тонкоизмельченного малахита с гидроксидом алюминия и фосфорной кислотой, спрессованной при нагревании до 100 °С, довольно похожи на бирюзу внешне, по твердости и плотности. Успешно имитируют бирюзу с помощью окрашенных алкидных смол. Введение в смолы окрашенной в голубой цвет смальты позволяет получать материал, внешне очень близкий к бирюзе. Подобные композиции успешно применяют для восполнения утрат в изделиях, инкрустированных бирюзой.

Образцы бирюзы с разрушенной поверхностью (поверхность мелит) можно облагораживать путем поверхностной пропитки алкидными смолами, силикатом натрия, парафином. При этом резко улучшаются декоративные качества бирюзы. Один из наиболее эффективных способов цементации рыхлых поверхностей бирюзы – пропитка их гидрозолем кремнезема, осаждающимся в порах и капиллярах камня из частично гидролизованных спиртовых растворов ТЭС.

Следует оберегать экспонаты с бирюзой от воздействия летучих антисептиков, применяемых для борьбы с насекомыми: ДДТ, нафталина, камфоры, лавандового масла и т.д. Под воздействием эфирных масел и жиров бирюза быстро зеленеет и принимает вид окаменелой глины. Восстановить утраченный цвет практически невозможно.

Лазурит – синий камень с золотистыми блестками вкраплений пирита. Иногда синий камень пересекают полосы и пятна белого цвета. Лазурит обычно представляет собой полиминеральный агрегат, в котором зерна лазурита тесно срастаются с другими минералами.

Собственно лазурит является алюмосиликатом сложного состава, окраска которого зависит от незначительных изменений в содержании примесей. Цвет лучших сортов лазурита фиолетово-синий и индиго-синий, небесно-голубой, голубой, зеленовато-синий до желтого. Белые и серые пятна и полосы образуют карбонаты и полевые шпаты, наблюдаются иногда многочисленные включения золотистого и ярко-бронзового пирита. Белые пятна снижают, а включения пирита повышают декоративные достоинства и ценность камня.

Лазурит в древнейшие времена использовался для разнообразных ювелирных и художественных изделий (древнеегипетские жуки-скарабеи), позднее нашел особенно широкое применение в изготовлении крупных предметов, в том числе и сложных форм (вазы), – оклеивание

основы предмета тонкими пластинками лазурита с последующим шлифованием и полированием общей поверхности.

Лазурит достаточно устойчив к внешним воздействиям, но под действием кислот разлагается, выделяя сернистый газ.

В изделиях лазурит сохраняется достаточно хорошо и реставрационное вмешательство ограничивается очисткой от различных загрязнений и подклеиванием пластин, если они отклеились и не утрачены, или восполнением утрат заново изготовленными пластинами. В последнем случае необходимо подобрать камень, по цвету, фактуре и включениям соответствующий утраченному. Желательно для вклеивания использовать ту же клеящую мастику, которая применялась при изготовлении реставрируемой вещи. Чаще всего это различные воскосмоляные мастики. Из современных клеев для этой цели пригодны клеи на основе эпоксидных и акриловых смол, ПВА. Можно приклеивать лазуритовые пластины метилфенилсилоксановыми олигомерами (смолы К-9, К-47, К-42, лак КО-921) в смеси с полиметилсилазаном (МСН-7, ГКЖ-8, К15/3) при соотношении компонентов от 1 : 1 до 3 : 2. Для закрепления частично отделившихся пластин удобен обладающий высокой подвижностью и хорошо проникающий в трещины цианакрилатный клей.

Малахит – один из красивейших минералов, окраска которого составляет всю палитру зеленых тонов: ярко-зеленый, черно-зеленый, изумрудно-зеленый, голубовато-зеленый, зелено-серый до белого. Текстура малахита разнообразна – ленточная, струистая, концентрически круговая, лучисто-звездчатая со слоями различного цвета.

По составу малахит представляет собой основной карбонат меди $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. Твердость малахита 3,5–4,0 (по шкале Мооса), плотность 3,9–4,1 г/см^3. Минерал хрупкий, при нагревании теряет воду и становится черным. При взаимодействии с соляной кислотой растворяется с выделением углекислого газа. Высокосортный малахит используют для изготовления ваз, чаш, столешниц, колонн, для облицовки помещений в сочетании с золоченой бронзой. Многие изделия из малахита выполнены способом „русской мозаики", при котором куски малахита распиливают на тонкие пластины и из них подбирают рисунок, наклеиваемый на металл или мрамор. При реставрации изделий из малахита чаще всего приходится склеивать фрагменты, подклеивать отделившуюся от основы фанеру, проводить мастиковку мелких утрат, трещин.

Традиционно малахит наклеивают на основу воскосмоляной мастикой, можно применять для этой цели эпоксидные смолы, ПБМА. Мастиковка может быть выполнена пастой из тонкого порошка малахита, затворенного на растворе ПБМА в ксилоле. Лучшие результаты дали мастики на основе растворов ПВБ или акриловых сополимеров (БМК-5, 40БМ, 80БМ) в сочетании с метилфенилсилоксановыми олигомерами (К-9, К-42, К-47) в этиловом или изопропиловом спирте (ПВБ) либо ацетоне или этилацетате (акрилаты). При введении в композицию БМК-5–К-9 полиметилсилазана (МСН-7) получается мастика достаточной прочности, позволяющая проводить общую механическую обработку реставрированной поверхности.

Приложения

ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В РЕСТАВРАЦИИ

Приложение 1. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

разл. – разлагается; возг. – возгоняется; р. – растворяется; н. р. – не растворяется; сл. р. – слабо растворяется.

Название	Химическая формула	Молекулярная масса	Плотность при 20 °С, г/см³	$T_{пл}/T_{кип}$, °С	Растворимость	
					в воде	в этиловом спирте
Азотная кислота	HNO_3	63,01	1,502	–42/83,8	р.	р.
Алюминий	Al	26,98	2,702	660,1/2348	н. р.	н. р.
Алюминия сульфат	$Al_2(SO_4)_3$	342,15	2,71	разл. 770 °С	р.	сл. р.
Аммония борфторид	NH_4BF_4	104,00	–	–	р.	–
Аммония гидроксид	NH_4OH	35,05	–	–	р.	р.
Аммония карбонат	$(NH_4)_2CO_3$	272,21	–	разл. 58 °С	р.	–
Аммония молибдат	$(NH_4)_2MoO_4$	196,01	2,27	разл.	р.	н. р.
Аммония персульфат	$(NH_4)_2S_2O_8$	228,20	1,982	разл. 120 °С	р.	–
Аммония роданид	NH_4CNS	76,0	1,505	149,6/–	р.	н. р.
Аммония сульфамат	$NH_4SO_4NH_2$	114,12	–	125/–	р.	р.
Аммония сульфат	$(NH_4)_2SO_4$	132,16	1,769	разл. 350 °С	р.	н. р.
Аммония сульфид	$(NH_4)_2S$	68,14	–	разл.	р.	–
Аммония фторид	NH_4F	37,04	1,315	возг.	р.	–
Аммония хлорид	NH_4Cl	53,49	1,527	возг.	р.	р.
Бария карбонат	$BaCO_3$	197,35	4,43	800/–	н. р.	н. р.
Борная кислота	H_2BO_3	157,25	–	–	р.	р.
Борный ангидрид	B_2O_3	69,62	1,844	450/1700	сл. р.	р.
Висмут	Bi	208,98	9,8	271,3/1500	н. р.	н. р.
Водорода пероксид	H_2O_2	34,01	1,464	–0,46/–	р.	р.
Железа (III) гексацианоферрат (II) (берлинская лазурь)	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	859,25	7,874	–	н. р.	н. р.
Железа (II) оксид	FeO	71,84	5,7	136–1420/–	н. р.	н. р.
Железа (III) оксид (гематит)	Fe_2O_3	159,69	5,24	разл. 1565 °С	н. р.	н. р.
Железа (III) оксид (лимонит)	$Fe_2O_3 \cdot xH_2O$	159,69	3,4–3,9	–	н. р.	н. р.
Железа (II) сульфид	FeS	87,91	4,84	1193	н. р.	н. р.
Железа (III) сульфид	Fe_2S_3	207,89	4,3	разл.	н. р.	н. р.

Железа (III) сульфат	$Fe_2(SO_4)_3$	399,88	2,1	разл. 480 °C	р.	н. р.
Железа (II) фосфат	$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	501,60	2,58	–	н. р.	н. р.
Железа (III) хлорид	$FeCl_3$	126,75	2,98	677/1012	р.	р.
Железо	Fe	55,85	7,86	1539/2730	н. р.	н. р.
Золота (I) хлорид	AuCl	232,42	7,4–7,8	289,5/–	н. р.	н. р.
Золота (III) хлорид	$AuCl_3$	339,38		разл.	р.	р.
Иод	I_2	253,81	4,94	113,7/183	сл. р.	р.
Кадмия селенид	CdSe	191,36	5,815	1350/–	р. (в гор. воде)	–
Кадмия сульфид	CdS	144,46	4,69	1000/–	н. р.	н. р.
Калия гидроксид	KOH	56,11	2,044	400/1325	р.	р.
Калия гидросульфат	$KHSO_4$	136,17	2,24–2,61	разл. 210 °C	р.	сл. р.
Калия гипохлорит	KClO	90,56	–	разл. 769 °C	р.	–
Калия дихромат	$K_2Cr_2O_7$	294,14	2,684	разл. 398 °C	р.	н. р.
Калия дицианаурат	$K[Au(CN)_2]$	288,1	3,45	–	р.	н. р.
Калия иодид	KI	166,01	3,11–3,13	680/1323	р.	р.
Калия карбонат (поташ)	K_2CO_3	138,21	2,428 (19 °C)	разл. 891 °C	р.	сл. р.
Калия нитрат	KNO_3	101,11	2,109 (16 °C)	335/разл. 400 °C	р.	н. р.
Калия перманганат	$KMnO_4$	197,14	2,703	разл. 240 °C	р.	сл. р.
Калия персульфат	$K_2S_2O_8$	270,33	–	разл. 100 °C	сл. р.	н. р.
Калия пирофосфат	$K_4P_2O_7$	384,4	2,83	180/300	р.	–
Калия полисульфид	K_2S_4	206,46		145/разл. 850 °C	р.	–
Калия роданид	KCNS	97,18	1,886	173,2/разл. 500 °C	р.	р.
Калия станнат	$K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$	298,94	3,197	–	сл. р.	–
Калия сульфат	K_2SO_4	174,27	2,662	1069/2000	р.	н. р.
Калия сульфид	K_2S	110,27	1,805 (14 °C)	471/–	р.	н. р.
Калия сульфит	K_2SO_3	194,3		разл.	р.	сл. р.
Калия тиосульфат	$K_2S_2O_3$	190,33	2,23	разл. 430–470 °C	р.	н. р.
Калия фторид	KF	58,10	2,5	857/1500	р.	н. р.
Калия хлорат (бертолетова соль)	$KClO_3$	122,55	2,32	356/разл. 400 °C	р.	р.
Калия цианид	KCN	65,12	1,52–1,56	634,5/–	р.	н. р.
Натрия тетраборат, кристаллогидрат (бура)	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	381,30	1,69–1,72	–	р.	р.

Приложение 2. ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ И СОЛИ

разл. – разлагается; р. – растворяется; н. р. – не растворяется; сл. р. – слабо растворяется

Название	Химическая формула	Молекулярная масса	Плотность при 20 °С, г/см³	$T_{пл}/T_{кип}$, °С	Растворимость в воде, г на 100 г
Акриловая	$CH_2=CHCOOH$	72	1,06	–/141	р.
Бензойная	C_6H_5COOH	122	1,19	–/249	0,3
DL-Винная (виноградная)	$(-CHOHCOOH)_2 \cdot H_2O$	168	1,788	203/–	20,6
Лимонная	$(CH_2COOH)_2C(OH)(COOH)$	192	1,54	153/–	133
Метакриловая	$CH_2=C(CH_3)COOH$	86	1,015	–/160,5	р.
Молочная	$CH_3CH(OH)COOH$	90	1,25	18/122 (14 мм рт. ст.)	р.
Муравьиная	$HCOOH$	46	1,22	–/100,8	р.
Олеиновая	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	282	0,890	–/286 (100 мм рт. ст.)	н. р.
γ-Оксистеариновая (12-оксиоктадекановая)	$CH_3(CH_2)_5CH(OH)(CH_2)_{10}COOH$	300	–	77/–	н. р.
Пальмитиновая	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	256	0,853	64 (–	н. р.
Рицинолевая	$CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$	298	0,949	–/226–8 (10 мм рт. ст.)	н. р.
Салициловая (*о*-оксибензойная)	*о*-HOC_6H_4COOH	92	1,44	159/–	0,18
Стеариновая	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	284	0,848 (70 °С)	70/–	0,034
Тиогликолевая	$HSCH_2COOH$	92	1,32	–/113–4 (20 мм рт. ст.)	сл. р.
Тиоциановая	$HSC\equiv N$	59	–	5/–	р.
Уксусная	CH_3COOH	60	1,05	–/118	р.
Щавелевая	$HOOC-COOH$	90	1,90	189,5/–	8,6
Тартрат (винно-кислый) калия-натрия	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	282,22	1,79	70–80/215	р.
Цитрат (лимонно-кислый) аммония	$(NH_4)_3C_6H_5O_7$	243,22	–	разл.	р.
Цитрат (лимонно-кислый) калия	$KH_2C_6H_5O_7$	230,22	–	–	р.

Приложение 3. ОРГАНИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ

см. – смешивается; р. – растворяется; н. р. – не растворяется

Название	Химическая формула	Молекулярная масса	Плотность при 20 °С, г/см³	Температура кипения, °С	Относительная скорость испарения	ПДК в воздухе рабочей зоны, мг/м³	Растворимость в воде, г на 100 г	Температура вспышки, °С
Амилацетат	$C_5H_{11}COOCH_3$	130	0,875	149	1,3	100	0,18	32
Ацетон	CH_3COCH_3	58	0,792	55,8–56,6	2,1	200	см.	–18
Ацетоуксусный эфир	$CH_3COCH_2COOC_2H_5$	130	1,025	180	–	200	14,3	55
Бензиловый спирт	$C_6H_5CH_2OH$	108	1,045	205	–	–	4	–
Бензол	C_6H_6	78	0,875	79–80,6	3	5	0,06	–11
н-Бутиловый спирт	C_4H_9OH	74	0,809–0,815	114–118	33	10	7,9	28–35
трет-Бутиловый спирт	$(CH_3)_3COH$	74	0,788	82	–	–	р.	9
Бутилацетат	$C_4H_9COOCH_3$	116	0,890	110–145	11,8	200	0,5	25
Гексан	C_6H_{14}	86	0,660	68	–	300		–26
Гептан	C_7H_{16}	100	0,683	67–69	–	2000	0,005	–17
Декалин (*транс*)	$C_{10}H_{18}$	138,2	0,869	187	–	100	–	–
Диметилацетамид	$CH_3CON(CH_3)_2$	87	0,936	165,5	–	1,0	р.	–
Диметилсульфоксид	$(CH_3)_2SO$	78	1,01	189	–	–	р.	–
Диметилформамид	$HCON(CH_3)_2$	73	0,944	153	–	10	р.	59
Диоксан	$C_4H_8O_2$	88	1,03	95–105	7,3	10	р.	5
Диоксолан-1,3	$C_3H_6O_2$	74	1,035–1,050	65–85	–	50	р.	–
1,2-Дихлорэтан	CH_2ClCH_2Cl	99	1,25	83,4	3,5	3	0,9	–
Диэтиловый эфир (этиловый эфир, серный эфир)	$C_2H_5OC_2H_5$	74	0,714	35,6	1	300	7,5	–40
Изоамиловый спирт	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$	88	0,810–0,815	128–132	–	360	2,5	40–43
Изопропиловый спирт	$(CH_3)_2CHOH$	60	0,783–0,789	79–83	21	980	см.	16
м-Крезол	$м\text{-}CH_3C_6H_4OH$	180	1,03	202	–	–	–	–
м-Ксилол	$м\text{-}C_6H_4(CH_3)_2$	106	0,868	139,1	13,5	50	–	29
Метиленхлорид (дихлорметан)	CH_2Cl_2	84,9	1,32	40–42	2	50	1,6	–
Метилцеллозольв	$CH_3OCH_2CH_2OH$	76	0,966	115–120	34,5	80	–	42

Продолжение

Название	Химическая формула	Молекулярная масса	Плотность при 20 °С, г/см³	Температура кипения, °С	Относительная скорость испарения	ПДК в воздухе рабочей зоны, мг/м³	Растворимость в воде, г на 100 г	Температура вспышки, °С
Метилэтилкетон	$CH_3COC_2H_5$	72	0,805	77–82	6,3	200	27	–3
Морфолин	C_4H_9NO	87	1,00	128–130	0,5	–	р.	
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	128	1,23	211	–	–	0,19	
Октан	C_8H_{18}	114	124	0,703	–	2350	–	34
Пиридин	C_5H_5	79	0,981	115	–	–	–	–
Пропиловый спирт	$CH_3CH_2CH_2OH$	60	0,802–0,805	95–100	11,1	10	р.	15
Скипидар (пинен) – смесь терпеновых углеводородов	$C_{10}H_{16}$	136	0,858	153–170	–	300	н. р.	–
Тетралин	$C_{10}H_{12}$	132	0,971–0,976	206–215	190	100	–	77
Тетрахлорметан (четыреххлористый углерод)	CCl_4	153	1,59	76,8	3,3	20	0,08	–
Тетрахлорэтилен (перхлорэтилен)	$CCl_2=CCl_2$	166	1,63	121	–	10	1,5	–
Трихлорэтилен	$CHCl=CCl_2$	131	1,462	86–97	3,6	10	0,11	–
Уайт-спирит – смесь предельных углеводородов, до 16 % ароматических	–	–	0,762	153–224	39–55	30	–	34
Уксусный ангидрид	$(CH_3CO)_2O$	102	1,082	139	–	5	12	–
Фурфуриловый спирт	$C_4H_3CH_2OH$	98	1,12	171	–	–	–	74
Фурфурол (2-фуральдегид)	C_4H_3OCHO	96	1,15	161	–	10	–	61
Хлороформ	$CHCl_3$	119	1,47–1,48	59,5–62	1,9	250	0,82	–
Циклогексанол	$CH_2(CH_2)_4CHOH$	100	0,962	160	40,3	200	5,7	68
Циклогексанон	$CH_2(CH_2)_4CO$	98	0,947	155	40,4	10	2,4	63
Этиловый спирт	CH_3CH_2OH	46	0,790–0,804	78	8,3	1000	р.	14
Этилацетат	$C_2H_5COOCH_3$	88	0,885–0,905	70–80	2,9	200	8,6	–3
Этилцеллозольв	$C_2H_5OCH_2CH_2OH$	90	0,927–0,938	130–137	43	740	р.	40

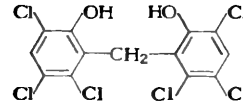
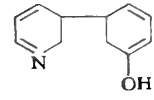
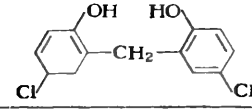
Приложение 4. ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Название	Химическая формула	Плотность, кг/м³	Температура плавления, °С	Внешний вид	Растворимость
Ацетат целлюлозы	$[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_x(OH)_{3-x}]n$	1290–1320	300	Белый порошок или волокнистый материал	Ацетон, сложные эфиры
Ацетобутират-целлюлозы	$[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_x(OCOC_3H_7)_y(OH)_{3-(x+y)}]n$	1170–1200	120–190 (размягчение)	Белый волокнистый или кусковой материал	То же
Карбоксиметил-целлюлозы натриевая соль	$[C_6H_8O_2(OCH_2COONa)_x(OH)_{3-x}]n$ $x=0{,}4\div1{,}4$	400–800 (насыпная плотность)	–	Белый волокнистый материал	Вода, смеси воды с этиловым спиртом и ацетоном
Метилцеллюлоза	$[C_6H_7O_2(OCH_3)_x(OH)_{3-x}]n$ $x=1{,}27\div1{,}54$	1290–1310	290–305	Белый волокнистый порошок	Вода, смеси низших спиртов и воды
Нитрат-целлюлозы	$[C_6H_7O_2(ONO_2)_x(OH)_{3-x}]n$	1580–1650	Разлагается	Белый волокнистый материал	Ацетон, сложные эфиры
Оксиэтил-целлюлоза	$\{C_6H_7O_2[(OCH_2CH_2)_yOH]_x(OH)_{3-x}\}$	1340	135–140	То же	Вода, смеси низших спиртов с водой, диметилсульфоксид
Этилцеллюлоза	$[C_6H_7O_2(OC_2H_5)_x(OH)_{3-x}]n$ $x=2{,}3\div2{,}4$	1090–1170	160–210	Белый зернистый материал	Хлороформ, смесь ароматических углеводородов с этиловым спиртом (4 : 1)

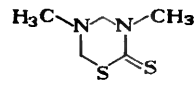
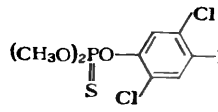
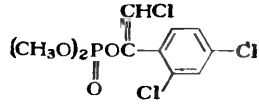
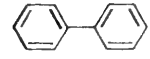
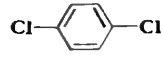
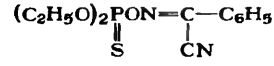
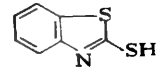
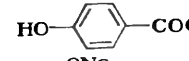
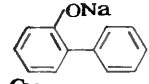
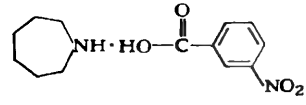
Название	Химическая формула звена	Температура стеклования, °С
Полиэтилен	$[-CH_2-CH_2-]_n$	−100 ÷ −150
Сополимер этилена с винилацетатом (сэвилен, СЭВА; 28–30 % винилацетата)	$[-CH_2-CH_2-]_n[-CH_2CH(OCOCH_3)-]_m$	–
Поливинилхлорид	$[-CH_2-CH(Cl)-]_n$	70–80
Фторопласт-42Л	$[-CF_2-CF_2-]_m[-CH_2-CF_2-]_n$	−45 ÷ −50
Фторопласт-32Л	$[-CF_2-CFCl-]_m[-CH_2-CF_2-]_n$	~30
Поливинилацетат	$[-CH_2-CH(OCOCH_3)-]_n$	28
Поливиниловый спирт	$[-CH_2-CH(OH)-]_n$	85
Поливинилбутираль	$[-CH_2-CH(O-CH(O-)-(CH_2)_2-CH_3)-CH-CH_2-]_n$	57
Полиакриловая кислота	$[-CH_2-CH(COOH)-]_n$	80
Полиметакриловая кислота	$[-CH_2-C(CH_3)(COOH)-]_n$	–
Полиметилметакрилат	$[-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-]_n$	100–110
Полибутилметакрилат	$[-CH_2-C(CH_3)(COOC_4H_9)-]_n$	18–20
Сополимер метакрил 40БМ	Сополимер эфиров метакриловой кислоты	45–60
Сополимер метакрил 80БМ	То же	90–92
Сополимер БМК-5	Сополимер бутилметакрилата и метакриловой кислоты	26

Температура текучести, °С	Плотность, кг/м³	Внешний вид	Растворимость
108–110 ($T_{пл}$) 190 ($T_т$)	913–952	Гранулы, порошок	Выше 80 °С растворяется в алифатических, ароматических и хлорированных углеводородах
–	950	Полупрозрачные гранулы	Выше 80 °С растворяется в ароматических углеводородах, набухает в предельных углеводородах
150–200	1340–1400	Тонкий белый порошок	Растворяется в циклогексаноне, тетрагидрофуране, диметилформамиде, дихлорэтане; слабо растворяется в ацетоне; ПВХ невысокой молекулярной массы растворяется в кетонах
155–160	–	Белый порошок	Кетоны, сложные эфиры, диметилформамид
Разлагается при 320 °С	1920–1950	То же	То же
120	1180–1190	Мелкие прозрачные гранулы (водные дисперсии)	Этиловый спирт, сложные эфиры, кетоны
Разлагается при 200–400 °С	1200–1300	Порошок или хлопья белого или кремового цвета	Вода, иногда с добавлением этилового спирта, гликоли, глицерин, диметилсульфоксид, диметилформамид
Разлагается при 160 °С	1120	Порошок белого цвета	Спирты, сложные эфиры, кетоны, смеси спиртов с ароматическими углеводородами
Разлагается при 230 °С	1400	Твердое белое вещество	Вода, диметилформамид, диметилсульфоксид, спирты
Разлагается при 225 °С	1310	То же	Вода, бензол, *о*-дихлорбензол, спирты
Разлагается выше 200 °С	1200	Мелкие прозрачные гранулы	Хлороформ, дихлорэтан; слабо растворяется в ацетоне
140	1060	Мелкие прозрачные гранулы	Сложные эфиры, кетоны, спирты, начиная с пропилового, ароматические углеводороды
105–125	1070–1100	Мелкие прозрачные гранулы	Ароматические углеводороды, сложные эфиры, кетоны
170–180	1150–1190	То же	Сложные эфиры, кетоны
140	660–680 (насыпная плотность)	Порошок белого или слегка желтоватого цвета	Ацетон, этилацетат, растворители 648 и Р-5, ксилолацетонэтилацетат (1 : 1 : 1)

х. р. — хорошо растворяется; сл. р. — слабо растворяется; н. р. — не растворяется

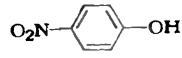
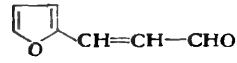
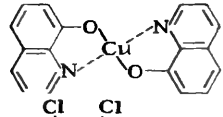
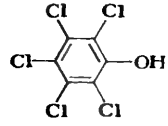
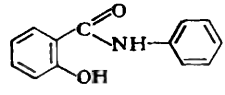
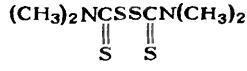
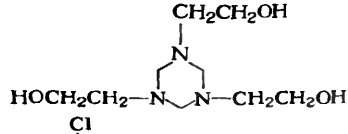
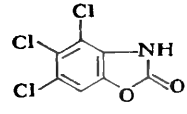
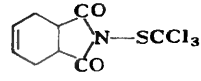
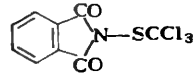
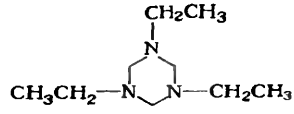
Название		Химическая формула
химическое	торговое	
Неорганические		
Борная кислота	–	H_3BO_3
Дихромат аммония	–	$(NH_4)_2Cr_2O_7$
Дихромат натрия	–	$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$
Кремнефторид аммония	–	$(NH_4)_2SiF_6$
Кремнефторид натрия	–	Na_2SiF_6
Метасиликат натрия	–	$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$
Сульфат меди	Медный купорос	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
Тетраборат натрия	Бура	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
Фторид натрия	–	NaF
Хлор	–	Cl_2
Органические		
Алкилбензилдиметиламмонийхлорид	АБДМ-Хлорид, катамин АБ	$[(C_{12}H_{25}-C_{20}H_{41})(C_6H_5CH_2)N(CH_3)_2]^+Cl$
Алкилтриметиламмонийхлорид	АТМ-Хлорид, катионат-10	$[(C_{12}H_{25}-C_{20}H_{41})N(CH_3)_3]^+Cl^-$
2,2′-Дигидрокси-3,3′,5,5′,6,6′-гексахлордифенилметан	Гексахлорофен	
8-Гидроксихинолин	Оксин	
2,2-Дигидрокси-5,5-дихлордифенилметан	Дихлорфен, препарат Г-4	

Характеристика	Растворимость		Токсичность, мг/кг (мыши, крысы)	Назначение
	в воде, %	в органических растворителях		
биоциды				
Бесцветные кристаллы	х. р.	Метиловый спирт	–	Фунгицид
Оранжево-красные кристаллы	238	–	7–8	То же
Бесцветный порошок	18,0	–		Фунгицид, 5%-й водный раствор
Бесцветный порошок	0,70	–	158	Фунгицид
Бесцветный порошок	37		3000	Бактерицид
Голубые кристаллы	16	Метиловый спирт, этиловый спирт	43–520	Фунгицид
Бесцветный порошок	х. р.			То же
Бесцветный порошок	4,3	–	100–750	Фунгицид, 3%-й водный раствор
Зелено-желтый газ	23		–	Бактерицид широкого действия
биоциды				
–	х. р.	х. р.	3630	Бактерицид широкого действия, 0,1–2%-й спиртовый раствор
–	сл. р.	х. р.	900	Бактерицид широкого действия, 0,05–2%-й спиртовый раствор
$T_{пл}=164\div165\,^{\circ}C$	н. р.	х. р.	720	Бактерицид широкого действия, 0,1–5%-й раствор в органических растворителях
Белые кристаллы, $T_{пл}=76\,^{\circ}C$	сл. р.; растворяется в кислотах и щелочах	–	1000–1200	Биоцид широкого действия, 0,1–1%-й раствор
$T_{пл}=177\div178$ (164) °C	0,003	–	1000–2000	Биоцид широкого действия

Название		Химическая формула
химическое	торговое	
Диметилдитиокарбамат цинка	Цимат, цирам	$[(CH_3)_2NCSS]_2Zn$
3,5-Диметилтетрагидро-1,3,5-тиадиазин-2-тион	Тиазон	
Диметокси (1-гидрокси-2,2,2-трихлорэтил) фосфонат	Хлорофос	$(CH_3O)_2P(O)CH(OH)CCl_3$
Диметокси-О- (4-иод-2,5-дихлорфенил) тиофосфат	Иодфенфос	
транс-Диметокси-О-2-хлор-1- (2,4,5-трихлорфенил) винилфосфат	Гардона	
Дифенил	–	
п-Дихлорбензол	Антимоль	
Диэтокситиофосфорил-О-(α-цианобензальдоксим)	Фоксим Аэроантимоль	
Креозот	–	Фракция каменноугольной смолы
2-Меркаптобензотиазол	Каптакс	
Метиловый эфир 4-гидроксибензойной кислоты	Нипагин	
Натриевая соль 2-гидроксидифенила	–	
Нафтенат меди	–	Смесь медных солей нафтеновых кислот
м-Нитробензоат гексаметиленимина	Препарат Г-2	

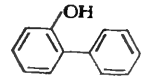
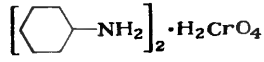
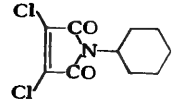
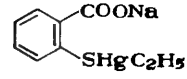
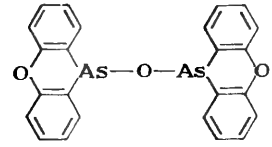
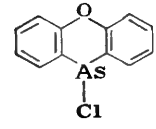
Продолжение

Характеристика	Растворимость		Токсичность, мг/кг (мыши, крысы)	Назначение
	в воде, %	в органических растворителях		
$T_{пл}$ = 240–246	0,006	сл. р.	1400	Фунгицид
	–	Хлорированные и ароматические углеводороды	600	Биоцид широкого действия, 0,1%-й раствор в органических растворителях
Кристаллы, $T_{пл}$ = 83–84 °С	н. р.	Бензол, ацетон		Пестицид, 0,2–0,3%-й раствор в органических растворителях
$T_{пл}$ = 75 °С	0,002	Кетоны, эфиры, хлорированные углеводороды	2100	Пестицид, 0,1%-й раствор в органических растворителях
$T_{пл}$ = 97–98 °С	0,01	То же	500	То же
$T_{пл}$ = 70,5 °С	н. р.	Углеводороды, спирты, кетоны, эфиры	3280	Фунгицид
$T_{пл}$ = 53 °С	н. р.	х. р.		Пестицид, 0,1–1%-й раствор в органических растворителях
–	0,007	Этиловый спирт	1750	Пестицид, 0,1–1%-й спиртовый раствор
Жидкость	н. р.	Ароматические углеводороды		Фунгицид
Светло-желтые кристаллы, $T_{пл}$ = 180 °С	сл. р.	х. р.	–	Биоцид широкого действия, 0,5–2%-й раствор в органических расторителях
$T_{пл}$ = 131 °С	0,25	Спирты, эфиры, кетоны	7000	Фунгицид
–	х. р.	–	–	Фунгицид, 5–10%-й водный раствор
Вязкая маслянистая паста темно-зеленого цвета	н. р.	х. р.	1100	Фунгицид, 5%-й раствор в органических растворителях
$T_{пл}$ = 132 ÷ 133	2,0	Этиловый спирт	1360	Фунгицид, 1–2%-й спиртовый раствор

Название		Химическая формула
химическое	торговое	
n-Нитрофенол	—	
n-(5-Нитрофурил)акролеин	—	
8-Оксихинолят меди	Купроцин	
Пентахлорфенол	—	
Пентахлорфенолят натрия	—	C_6Cl_5ONa
Салициланилид (анилид салициловой кислоты)	Шарлан	
Тетраметилтиурамдисульфид	Тиурам	
1,3,5-Трис(2-гидроксиэтил)пергидро-1,3,5-триазин	Вазин	
4,5,6-Трихлорбензолоксазолинон	Трилан	
N-Трихлорметилтио-1,2,5,6-тетрагидрофталимид	Каптан	
N-Трихлорметилтиофталимид	Фталан	
1,3,5-Триэтилпергидро-1,3,5-триазин	Ванцид ТН	

Продолжение

Характеристика	Растворимость		Токсичность, мг/кг (мыши, крысы)	Назначение
	в воде, %	в органических растворителях		
$T_{пл}=113\,^{\circ}C$	сл. р.	Ароматические углеводороды	150–200	Биоцид широкого действия
–	н. р.	Хлорированные углеводороды		Биоцид широкого действия, 0,01–0,1 %-й раствор в хлорированных углеводородах
Зеленовато-желтые кристаллы	сл. р.	–	1000	Биоцид широкого действия, 1–5 %-й раствор
$T_{пл}=190\div191\,^{\circ}C$	0,002	Метиловый спирт, этиловый спирт, предельные углеводороды	210	Биоцид широкого действия, 5–7 %-й раствор в органических растворителях
–	х. р.	–	–	Биоцид широкого действия, 5–10 %-й водный раствор
$T_{пл}=135\,^{\circ}C$	0,005	Хлорированные углеводороды	5000	Биоцид широкого действия
$T_{пл}=155–156$	н. р.	Хлороформ, ацетон, этиловый спирт	780	Фунгицид
Желтая жидкость	р.	сл. р.	2000	Биоцид широкого действия, 0,1–1 %-й водный раствор
Белые кристаллы, $T_{пл}=21{,}0\,^{\circ}C$	н. р.	Ацетон, диметилформамид	1315	Фунгицид, 0,5–3 %-й раствор в органических растворителях
$T_{пл}=172\,^{\circ}C$	н. р.	сл. р.	9000	Фунгицид
$T_{пл}=177\,^{\circ}C$	н. р.	сл. р.	10000	Фунгицид
Желтая жидкость, $T_{кип}=205\,^{\circ}C$	р.	Ацетон, этиловый спирт	–	Биоцид широкого действия, 0,05–0,15 %-й раствор в органических растворителях

Название		Химическая формула
химическое	торговое	
2-Фенилфенол (2-гидроксидифенил)	–	
Формальдегид	–	CH_2O
Хромат циклогексиламина	–	
Циклогексилимид дихлормалеиновой кислоты	Цимид	
Элементорганические		
Натриевая соль этилмеркуротиосалициловой кислоты	Мертиолат	
Этилмеркурофосфат	–	$(C_2H_5Hg)_2PO_4$
Гексабутилдистанноксан [бис(трибутилолово) оксид]	–	$(C_4Hg)_3SnOSn(C_4Hg)_3$
Трифенилгидроксистаннан (трифенилоловогидроксид)	–	$(C_6H_5)_3SnOH$
Сополимеры трибутилстаннилакрилата с эфирами акриловой и метакриловой кислоты	Латексные биоциды АБП-10, АБП-40	–
Сополимер трибутилстаннилакрилата с эфирами метакриловой кислоты	Лак АГС-4	–
Бис(феноксарсинил) оксид	Оксофин	
Хлорфеноксарсин	Хлофин	

Продолжение

Характеристика	Растворимость		Токсичность, мг/кг (мыши, крысы)	Назначение
	в воде, %	в органических растворителях		
$T_{пл}=57{,}0\,^{\circ}C$	0,07	Ароматические углеводороды	2700	Фунгицид, 5–7 %-й раствор в бензоле
Газ	40	Спирты	400	Бактерицид широкого действия, 2 %-й водный раствор
$T_{пл}=127\,^{\circ}C$	4	Этиловый спирт		Фунгицид
$T_{пл}=137\div138\,^{\circ}C$	н. р.	Ацетон, хлороформ	5000–7000	Биоцид
Биоциды				
Белые кристаллы	х. р.	Этиловый спирт	44	Биоцид широкого действия
Белые кристаллы, $T_{пл}=178\div179\,^{\circ}C$	х. р.	Спирты	26	То же
Бесцветная маслянистая жидкость, $T_{кип}=187\,^{\circ}C$ (3 мм рт. ст.)	0,005	х. р.	250	То же
Белые кристаллы, $T_{пл}=120\,^{\circ}C$	н. р.	Метиловый спирт (20 %), бензол, ацетон	500–600	”
Латекс	–			”
–	н. р.	Предельные и хлорированные углеводороды		”
Белые кристаллы, $T_{пл}=181\,^{\circ}C$	0,001	Спирты, ароматические углеводороды, диметилформамид	54	Биоцид широкого действия, 0,01–0,5 %-й р-р в органических растворителях
Серые кристаллы, $T_{пл}=123\,^{\circ}C$	0,001	–	53	Биоцид широкого действия

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Августиник А. И. Керамика. Л.: Химия, 1975. 592 с.

Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. 248 с.

Бреполь Э. Художественное эмалирование. Л.: Машиностроение, 1986. 128 с.

Восстановление памятников культуры. М.: Искусство, 1981. 232 с.

Гольдман А. Я. Прогнозирование деформационно-прочностных свойств полимерных и композиционных материалов. Л.: Химия, 1988. 272 с.

Горшин С. Н. Консервирование древесины. М.: Лесная пром., 1977. 336 с.

Грилихес С. Я. Электрохимическое полирование. Л.: Машиностроение, 1976. 205 с.

Калиш М. К. Естественные защитные пленки на медных сплавах. М.: Металлургия, 1971. 200 с.

Консервация и реставрация памятников и исторических зданий. М.: Стройиздат, 1978. 320 с.

Корнилов А. И., Соловьев Ю. П. Ювелирные камни. М.: Недра, 1983. 240 с.

Кремнийорганические соединения и материалы на их основе. Л.: Наука, 1984. 296 с.

Михайлов А. Консервация сухой и влажной археологической древесины. София: София пресс, 1984. 144 с.

Поверхностно-активные вещества: Справочник. Л.: Химия. 1979. 420 с.

Подъямпольский С. С., Бессонов Г. Б., Беляев Л. А., Постникова Т. М. Реставрация памятников архитектуры. М.: Стройиздат, 1988. 264 с.

Рекомендации по применению новых типов защитно-конструкционных полимеррастворов для реставрации и консервации памятников и исторических зданий из камня и бетона. М.: Стройиздат, 1982. Вып. 1. 92 с.; 1987. Вып. 2. 110 с.

Реставрация и консервация музейных ценностей. Научн. реф. сб. М.: Информкультура, 1981–1987. Вып. 1–8.

Реставрация, исследование и хранение музейных художественных ценностей: Обзорная информация. М.: Информкультура, 1980–1987. Вып. 1–4.

Соболевский М. В., Музовская О. А., Попелев Г. С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Химия, 1975. 290 с.

Соломатов В. И., Селяев В. П. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов. М.: Стройиздат, 1987. 264 с.

Справочник по клеям и клеящим мастикам в строительстве. М.: Стройиздат, 1984. 240 с.

Технология, исследование и хранение произведений станковой и настенной живописи. М.: Изобразительное искусство, 1987. 392 с.

Технология ювелирного производства. Л.: Машиностроение, 1978. 320 с.

Филатов В. В. Реставрация станковой темперной живописи. М.: Изобразительное искусство, 1986. 160 с.

Хвостенко Т. В. Энкаустика. М.: Сов. художник. 1985. 160 с.

Художественное наследие, реставрация. М.: ВНИИР, 1975–1987.

Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. 1224 с.; 1974. Т. 2. 1032 с.; 1977. Т. 3. 1150 с.

Art and archaeology technical Abstracts: Formely IJC. Inst. Fine Arts New York University. London. 1978–1987.

Conservation-Restoration of Leather and Wood Training of Restorers. Hungary, 1987. 508 p.

ICOM/Committee conservation. 4-th Meeting. Venice, 1975; 5-th Meeting. Zagreb, 1978; 6-th Meeting. Ottawa, 1981.

Kehl J. Wykaz zwiazkow i preparatow chemicznich stosowanych w konserwacji zabytkow. Warszawa, 1985. 174 c.

The Conservation of Stone. Bologna, 1976. 600 p.

VI International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Torun, 1988. 780 p.

Zelinger J., Heidingsfeld V., Kotlik P., Šimůnková E. Chemie v práci konzervátora a restaurátora. Praha: Academia, 1987. 256 s.

Авилены 264
Активные растворители 39
Амальгама 173, 178, 179, 191, 202
Амальгамирование серебра 182
Антиадгезивы 31, 32, 38, 72, 79, 126, 157, 158, 255
Антимоль 52, 286, 287
Антипирены 112–115, 118
Антисептики 18, 23, 51, 58, 66–68, 87, 88, 112–115, 118, 128, 235, 243, 244, 246, 248, 254, 261, 262, 273, см. также Биоциды
Антисептирование
  бумаги 235, 243, 244
  древесины 111–115, 120
  икон 66,67
  каменной кладки 87
  керамики 214
  кино- и фотодокументов 235
  клеев 68, 128, 220, 235, 246, 248
  кожи 262
  масляной живописи 51, 52
  произведений искусства 220
  темперной живописи 54
  тканей 224, 235
  фресок 58
Антишишелин 52, 127
Аппретирование тканей 230
Аппретирующие составы 231
Ацетат целлюлозы (АЦ) 22, 281
Ацетобутират целлюлозы (АБЦ) 24, 281
Аэроантимоль 127, 286, 287

Бейцы 119
Бензотриазол 154, 164, 172, 178, 186, 201
Биоциды 284–291
Бирюза 272, 273
Бисквит 212
Борная кислота 143, 144, 284, 285
Борьба с биоразрушителями
  бумаги 243
  древесины 66, 67, 111–115, 126, 127
  каменных сооружений 87, 88
  масляной живописи 51, 52
Борьба с „оловянной чумой" 168, 169, 172
Бронза 132
Бронзированные покрытия 201
Бура 143, 277, 284, 285

Воронение 162
Воски 20, 21, 70–74, 81, 129, 154
Восковые краски 70
Воскоканифольные мастики (смеси) 19, 20, 81
Воскосмоляные мастики (композиции) 21, 50, 73, 124, 213, 268, 269, 274
Восполнение утрат 207, 208, 211, 214, 215
Воссоздание 8
Восстановление
  позолоты на бронзе 202
  полировки на изделиях из золота 178
  росписи на фарфоре и керамике 215
  цвета изделий из золота 180, 181
Вязкость кремнийорганических соединений 23, 24
Вязкость растворов полимеров 14

Гагат 268, 269
Ганозис 21, 71, 72
Гексамид 186
Гексаметафосфат натрия 209, 257
Гексахлоран 66, 235
Гексахлорофен 284, 285
Гексахлорциклогексан 66
Гидрофобизаторы 28, 30, 31, 98
Гидрофобизация
  бетона 107, 109
  грунтов 89, 90
  железобетона 108
  землебита 96, 97
  каменной кладки 87, 90–93
  каменной скульптуры 80, 81
  руинированной кладки 93–96
  фасадов зданий 98
  холста 46, 47
  штукатурки 59, 60, 92
Гипохлориты 224, 241
Гипс 84–86, 214
Глицерин 18, 142, 230, 231, 248, 257, 264
Грибостойкая штукатурка 88
Грунты 44, 45, 54, 98, 99, 188, 191
Гульфарба 188, 189, 190
Гуммиарабик 20

Даммара 18, 19, 21, 45, 47, 239
ДДТ см. 4,4'-Дихлордифенилтрихлорэтан
Декапирование 147, 192
Дереставрация 82, 215, 216
Детергенты см. Усилители чистки
Дикая патина 146
Диспрол 169, 170

n-Дихлорбензол 52, 66, 127
4,4'-Дихлордифенилтрихлорэтан 52, 66, 67, 235, 236
Дихлофос 67
Доделочные массы 81, 211, 214, 215, 258, 259, 272
Доливочная бумажная масса 245
Долговечность реставрационных материалов 34–37
Древотокс 52, 127
Дубление кожи 262, 263
Дублирование
  бумаги 246
  картин 50
  тканей 230–232

Жавелевая вода 224
Желатина 17, 172, 231, 239, 245
„Желтое кипячение" 181
Жемчуг 269, 270
Жирование кожи 263–265

Забуферирование бумаги 244, 245
Закрепление грунтов 88–90
Защита
  серебра и золота от потускнения 185–187
  тканей от биоразрушителей 234–236
  черных металлов от коррозии 163, 164
Защитные лаки (растворы) 37, 38, 39
  для живописи 46, 47
  для кости 260
  для позолоты 189
  для серебра и его сплавов 178
  для стекла 210, 211
  для фарфора и керамики 215
  для эмалей 205, 206
Защитные покрытия
  для древесины 118, 129
  для меди и медных сплавов 154
  для позолоты 201
Защитные смазки 163
Зеленое золото 187, 189
Землебит 96, 97
Золото 173
„Золотой лак" 189
Золочение 187–196, 202

Известковые краски 97, 98
Известковый мыловар 98
Имитация позолоты 201
Инвертированный сахар 199, 200
Ингибиторы коррозии 154, 156, 157, 163, 164, 172, 173, 178, 185, 186
Искусственный мрамор 84

Казеин 18, 53, 54
Казеиновые краски 98, 99
Камеди 20, 35
Канифоль 18, 19, 21, 47, 141, 142
Каптакс 286, 287
Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) 22, 23
  натриевая соль (Na-КМЦ) 22, 23, 55, 79, 221, 245, 248, 281
Карбофос 67, 235
Катамины 23, 47, 51, 54, 58, 67, 68, 88, 127, 128, 220, 235, 244, 254
Катапин 51, 235
Катапол 58
Квартолит 51
Керамические краски 215
Клей (и)
  безусадочные 271
  белковые см. Клеи животные
  БФ 16, 216
  -герметик 234
  глютиновые 213
  для бумаги 23
  для древесины 13, 128
  для дублирования картин 50, 51
  для керамики 13
  для кожи 266
  для кости 257–259
  для меди и медных сплавов 145
  для пластмасс 13
  для стекла 13, 209, 210
  для ювелирных изделий 271, 272, 274
  желатиновый 188, 246
  животные 17, 18, 68
  известково-казеиновые 213
  казеиновый 99, 128
  карбамидные 129
  кожный 17, 66, 68
  костный 17, 128
  кремнийорганические 213
  мездровый 17, 36, 128
  мучной 231, 246
  осетровый 17, 18, 35, 36, 66, 68, 81, 128, 188, 258
  полиакриламидные 214
  полиамидные 214
  полимерные 39, 231, 258, 266
  полиуретановые 15
  полиэфирные 271
  -расплавы 19, 124, 232–234, 239, 247, 266
  рыбий 17, 18, 128, 258
  столярный 172, 258
  фенолоформальдегидные 145
  цианакрилатные 145, 210, 213, 271, 274

Клей (и)
эпоксидные 83, 129, 145, 210, 213, 258, 271, 274
Консервация 8
археологической древесины 15, 120–125
бумаги 238–240
древесины 110, 115–117
железных предметов 162
монументальной живописи 60
темперной живописи 52, 53
фресковой живописи 60, 61
Копаловый лак 260
Копалы 18, 20, 21, 45, 47
Кораллы 271, 272
Кость 252, 253
Костяная бирюза 272
Кракелюр 49, 54, 67, 68
Красное золото 187, 189
Крахмал 18, 19, 245
Крашение древесины 129, 130
Кремнийорганические соединения 23–34, 81, 85, 87, 90–92, 94–98, 107, 108, 115, 117, 123, 127, 173, 201, 208, 211, 213–215, 265, 266

Лазурит 273, 274
Лак мордан 188, 189, 190, 202
Ламинирование бумаги 246, 247, 249, 250
Латунь 132
Левкас 62, 68, 187, 188, 191
Линдан 66, 235

Малахит 274
Масляная живопись на холсте 44–52
Мастики 81–83, 95, 106–108, 188, 274
Мастикс 18, 20, 21, 45, 47, 81
Медь 132
Мельхиор 132
Метилоксипропилцеллюлоза (МОПЦ) 22, 23, 248
Метилолполиамид (МПА) 17
Метилцеллозольв 63, 64
Метилцеллюлоза (МЦ) 22, 55, 232, 248, 281
Молекулярная масса полимеров 12, 13, 14
Мочевиноформальдегидные олигомеры (смолы) 89
Моющие средства 209, 212, 213, 218–222, 229, 240, 254, 261

Натуральная кожа 261
Нейзильбер 132
Неорганические соединения, применяемые в реставрации 276, 277
Нипагин 23, 51, 68, 128, 244, 286, 287
Нитрат целлюлозы (НЦ) 22, 81, 281

Обезжиривание 134, 135, 146, 160
Огнезащита древесины 111–115
Огнезащитные составы 112–115, 118
Окрашивание
золота 181
кости 259, 260
серебра 183
фасадов зданий 97–100
фольги 260
„Оксидирование" серебра 181
Оксиэтилцеллюлоза (ОЭЦ) 22, 55, 232, 248, 281
Олигомеры 13, 16
Олово 165, 168
„Оловянная чума" 165, 168, 169
Органические кислоты и соли, применяемые в реставрации 256, 278
Органические растворители 37–42, 57, 63, 64, 90, 134, 159, 160, 175, 190, 254, 265, 279, 280
в обработке кости 257
в очистке тканей 225, 227–229
при удалении пятен с бумаги 243
Органосиланоляты натрия 27, 28
Органосиликатные материалы 99, 100
Отбеленный воск 80
Отбеливание
бумаги 241
воска 74
древесины 130
кости 256, 257
серебряно-медных сплавов 175
тканей 222–224
Отбеливающие средства 222–224, 241, 242, 256, 257
Отвердители 16, 207, 208
Очистка от загрязнений
археологических тканей 225
благородных металлов 176
бронзы 134
ветхих тканей 225
витражей 209
войлочных изделий 229
восковых поверхностей 72
гобеленов 229
жемчуга 271
золота 174–178
изделий из дерева 126
изделий из кости 252–255
каменной скульптуры 76–79
керамики 212, 213
ковров 229
кожи 261, 265
лазурита 274

Очистка от загрязнений
меди и медных сплавов 133–136
металлического шитья 230
мрамора 77, 78
олова 166
поверхности зданий и сооружений 90
позолоченных изделий 190, 191
посеребренных изделий 190, 191
свинца 166
серебра 174–178
тканей 218, 219, 225–229
фарфора 212, 213
черных металлов 156–159
янтаря 268
Очищающие пасты 134, 136, 261

Пайка золота и серебра 178–180
Пасты для реставрации бетона 106
Паста ЭТАНА 90
Патина на поверхности
кости 253, 255
меди и медных сплавов 145, 146, 148–152
олова 165
янтаря 268
Патинирование 145–153
Паяльные пасты 144, 145
Пентахлорфенолят натрия 18, 23, 51, 58, 68, 88, 128, 243, 246, 288, 289
Пигменты в иконописи 62
Перламутр 269, 270
Перметрин 67, 236
Пероксид водорода 224, 243, 256, 261
Пиретрины 52, 67, 236
Пиретроиды 52, 67, 236
Пиретрум 52, 236
Платина 174
Пленкообразующие композиции 255, 257
„Плохой" растворитель 39
Поверхностно-активные вещества (ПАВ) 220–224, 226, 228, 230, 231, 254
Позолота 191, 202
Полиактилаты 116, 117, 211
Полиакриловая кислота (ПАК) 14, 57, 282, 283
Полиамиды 233, 234
Полибутилметакрилат (ПБМА) 24, 59, 60, 61, 70, 82, 91, 116, 172, 213, 232, 233, 258, 282, 283
Поливинилацетат (ПВА) 14, 201, 211, 282, 283
Поливинилацетатная дисперсия (ПВАД) 91, 128, 257, 258
Поливинилбутираль (ПВБ) 17, 65, 82, 210, 213, 249, 257, 258, 282, 283
Поливиниловый спирт (ПВС) 17, 79, 157, 245, 246, 248, 258, 282, 283
Поливинилхлорид (ПВХ) 14, 60, 118, 282, 283
Полимент 188
Полимерные пленки 65, 246
Полимерцементы 103–106
Полимеры
для пропитки „мокрой" древесины 121
для реставрации 10–37
бумаги 239
древесины 127
землебита 96, 97
критерии выбора для реставрации 11, 12
-полиэлектролиты 157, 158
природные см. Природные полимеры
синтетические см. Синтетические полимеры
Полиметакриловая кислота (ПМАК) 14, 15, 57, 158, 214, 282, 283
Полиметилакрилат (ПМА) 14, 15, 214, 282, 283
Полиметилметакрилат (ПММА) 14, 15, 82, 116, 117, 282, 283
Полиметилсилазан 24, 70, 214, 215
Полиметилфенилсилоксан (ПМФС) 24, 70, 90
Полиорганосилазаны 33, 34
Полиорганосилоксаны 27–33, 59, 60
Полирование изделий из золота 178
Полирующие составы для стекла 209
Полиуретаны 15, 116
Полихромная деревянная скульптура 62, 68, 70
Полиэтилен 14, 282, 283
Полиэтиленгликоли 15, 121, 122, 231
Полиэтиленовые воски 80, 129, 234
Полудрагоценные камни 267–274
Поталь 132, 189, 191
Преобразователи ржавчины 157, 163, 166
Препарат Г-2 186, 286, 287
Препарат Г-4 284, 285
Препарат КМ 113, 115
Припои 136–140, 165, 179, 180
Природные полимеры 17–23, 247, 248
Природные смолы 19, 20, 45, 47, 63, 120, 121, 127, 268
Пропитка
древесины 110–112, 120–125
керамики 213

Пропитка
кремнийорганическими соединениями 23–27
Протравы 129, 130, 259
Пунический воск 74
Пчелиный воск 21, 69, 74
Пятновыводящие средства 228, 229

Разбавители 39
„Развод" 188
Раскрытие икон 64–66
Растворители для темперы 40, 41
Растительные масла 45
Расчистка
древнерусской живописи 63, 64
масляной живописи 47–49
позолоты 64
фольги 190, 191
фресок 56–58, 61
эмалей 207
Реконструкция 8
Ремонтно-реставрационные работы 8
Реставрация 7
археологического дерева 119–125
археологического серебра 178
благородных металлов 173–187
бумаги 19, 238–250
гипса 84–86
гранита 82, 83
дерева 19, 110–130
живописного полотна 50
землебита 96, 97
изделий
из воска 73
из камня 76–83
из олова и свинца 165–173
из черных металлов 155–164
икон 17, 62–70
каменных зданий 86
керамики 34, 212–215
кожи 32, 261–266
кости 19, 252–260
лессовой штукатурки 34
масляной живописи 19, 20, 38, 44–52
мебели 20
меди и медных сплавов 132–155
металлов 132–202
монументальной живописи 18, 59, 60
мрамором скульптуры 34, 80–82
обугленной деревянной скульптуры 19
Реставрация
позолоты 191
полудрагоценных камней 267–274
руин 86
сооружений из железобетона и бетона 102–108
станковой живописи 17, 18
стекла 209–211
темперной живописи 19, 20, 38, 52–55, 62–68
тканей 218–236
фарфора 212–215
фресковой живописи 34, 55–62
черни 184, 185
эмалей 204–208
энкаустики 71, 72
янтаря 267, 268
Рипкорд 67

Сандарак 47, 189
Свинец 165, 166
Сегнетова соль 134, 191, 200
Серебрение 187, 189, 191–200
Серебро 174
Серная печень 147, 150, 181–183
Силикатизация почв 88–90
Силикатное стекло 204
Силикатные краски 118, 208
Синтанолы 160, 254
Синтетические моющие средства (СМС) 220–222
Синтетические полимеры 14–17, 282, 283
Склеивание
древесины 128, 129
керамики 213–215
кожи 266
меди и медных сплавов 145
фарфора 213–215
Смеси растворителей 39–42, 48, 49, 61, 63, 64, 65, 243, 249
Смывка (и) 40, 41, 57, 126, 212
АФТ-1 126, 175, 190, 212, 216
ВЭПОС 76, 77, 175, 212, 254
ФА 77
Сополимер (ы)
АБП-40 58
акриламида 231
БМК-5 282, 283
бутилметакрилата и метакриловой кислоты 70, 282, 283
винилацетата и дибутилмалеината 128, 231
винилацетата и 2-этилгексилакрилата (ВА-2ЭГА) 58, 190, 248

Сополимер (ы)
винилхлорида и винилиденхлорида 118
метакрил 282, 283
этилена и винилацетата (СЭВА, сэвилен) 233, 247, 282, 283
этилена и винилового спирта (СЭВС) 231, 250
Сополимерная дисперсия винилацетата с этиленом (СВЭД) 59, 190, 248
Специальные средства для удаления загрязнений 227, 228
Сплавы 132, 133, 138
Стабилизация бумаги 240, 244, 245
Старение полимеров 10, 11, 35–37
Стеромаль 134, 158, 262
Стойкость полимеров к старению 249, 250
Сульфитно-спиртовая барда 91
Сульфонолы 160, 220
Сусальное золото 189, 202
„Сухая" очистка тканей 225–229
„Сухая" реставрация бумаги 247
„Съемный протез" 32

Темперная живопись
на дереве 62–68
на холсте 52–55
Тетраборат натрия см. Бура
Тетрабутоксисилан (ТБС) 29
Тетрахлорэтилен 159, 160
Тетраэтоксисилан (ТЭС) 24, 29, 30, 92, 93, 94, 210
Тимол 214, 248, 261
Тиурам 288, 289
Тонирование 119, 259
Травильные растворы 147, 175, 180, 181
Трилон Б 56, 77, 134, 157, 167, 176, 183, 224, 230, 257, 261
Трихлорэтилен 160
„Тряпичная" бумага 238, 239, 242, 245, 249

Удаление загрязнений с поверхности 22, 32
бумаги 240, 241
витражей 209
древесины 126
золота 174–178
каменной скульптуры 38, 76–79
керамики 212
кости 252–255
красочного слоя 47
металлического шитья 230
серебра 174–178
стекла 209
Удаление загрязнений с поверхности
фарфора 212, 213
фресок 57, 58, 61
черных металлов 159–161
эмалей 207
Удаление лаковых покрытий с живописных работ 47–49
Удаление продуктов коррозии металлов 156–159, 166, 167
Удаление пятен
с бумаги 239, 241–243
с камня 78
с кожи 261
с тканей 225, 226, 228
Удаление сульфидной пленки с поверхности серебра 175–177, 183
Укрепление
бетонной и железобетонной скульптуры 102–107
бумаги 22, 239, 240, 247–250
деревянного основания икон 68–70
древесины исторических зданий 111, 112
живописного слоя икон 67, 68
известняка 94
каменной кладки 90–93
каменной скульптуры 80, 81
керамики 213–215
красочного слоя 49, 50, 58–60
левкаса 68
монументальной живописи 60
мрамора 94
руинированной кладки 93–96
сооружений из землебита 96, 97
текстов и рисунков на бумаге 246, 249
тканей 230–232
фарфора 213–215
частично разрушенной древесины 115–117, 127, 128
штукатурки 92
Укрепляющие составы для ветхих бумаг 247–250
Упрочнение фундаментов 88
Усилители чистки 226, 227
Утончение лакового слоя 47, 48

Фарфор 212
Фасадные краски 97–100
Фаянс 212
Ферменты 221, 222, 240, 241, 254, 255
Фумигация икон 66
Флюатирование 80
Флюсы 139–145, 180, 204
Формула Марка – Куна – Хувинка 14
Фосфатирование 161–163

Фресковая живопись
на известковой штукатурке 55–60
на лессовой штукатурке 60–62
Фритта 204, 205
Фторлоновые лаки 55, 210, 215, 232
Фторопласты 249, 282, 283

Характеристическая вязкость 14
Хлорамины 223, 242, 256
Хлорная известь 256
Хлорофос 67, 235. 286, 287
„Хороший" растворитель 39
Художественная керамика 212

Целлюлоза 21
Циакрин 81, 271
Цимид 290, 291

Чернение 181–183
Черни 174, 184, 185

Шампуни 221
Шеллак 18, 20, 21, 47, 69, 81, 129
Шеллачный лак 129, 189, 213
Шпатлевка ЛОР 99

Электролит(ы)
золочения 192–196, 202
оловянирования 168–172
серебрения 193, 194, 196–198
свинцевания 167, 168
Электронатирание 202
Электрохимическая обработка металлов 156, 160, 161, 167, 168, 178
Эмали 204–208
Энкаустика 21, 70–72
Эпоксидные смолы (олигомеры) 15, 16, 24, 83, 91, 92, 105, 116
Этилсиликаты 30, 92, 94, 96, 108, 210
Этилцеллюлоза (ЭЦ) 22, 55, 281
Эфиры целлюлозы 22, 23, 55, 232, 248, 281

Ювелирные припои 179
Ювелирные эмали 205

Янтариая кислота 268
Янтарный лак 191
Янтарь 18, 20, 21, 45, 47, 267, 268
Японская шелковка 246

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие		3
Принятые сокращения		4
Введение.	Памятники истории, культуры и музейные экспонаты, их старение и реставрация	5
Глава 1.	ВЫБОР ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РЕСТАВРАЦИОННЫХ РАБОТ	9
1.1.	Критерии выбора полимеров для реставрации памятников истории и культуры	10
1.2.	Полимеры в реставрации	12
1.2.1.	Синтетические полимеры	14
1.2.2.	Природные полимеры	17
1.3.	Кремнийорганические соединения как реставрационные материалы	23
1.3.1.	Пропитка частично разрушенных материалов	23
1.3.2.	Характеристика полиорганосилоксанов	27
1.3.3.	Характеристика полиорганосилазанов	33
1.4.	Пути повышения долговечности реставрационных материалов	34
1.5.	Органические растворители	37
Глава 2.	ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В РЕСТАВРАЦИИ ЖИВОПИСИ	43
2.1.	Масляная живопись на холсте	44
2.1.1.	Традиционные материалы живописи на холсте	44
2.1.2.	Современные защитные синтетические лаки	46
2.1.3.	Составы и композиции для очистки поверхности живописного слоя и холста	47
2.1.4.	Растворители и составы для снятия и утончения лаковых покрытий	47
2.1.5.	Адгезивы для укрепления красочного слоя и дублирования холста	49
2.1.6.	Средства для борьбы с биоразрушителями	51
2.2.	Темперная живопись на холсте	52
2.3.	Фресковая живопись на известковой штукатурке	55
2.3.1.	Средства для расчистки поверхности фресок	56
2.3.2.	Составы для очистки фресок от сажи и смолистых веществ	57
2.3.3.	Антисептики в реставрации фресок	58
2.3.4.	Вещества для укрепления красочного слоя и штукатурного основания	58
2.3.5.	Укрепление монументальной живописи на известковой штукатурке, открываемой при археологических раскопках	60
2.4.	Фресковая живопись на лессовой штукатурке	60
2.5.	Темперная живопись на дереве и полихромная деревянная скульптура	62
2.5.1.	Растворители для очистки поверхности икон, снятия записей	63
2.5.2.	Материалы для расслоения темперной живописи	64
2.5.3.	Средства для борьбы с дереворазрушающими насекомыми	66

2.5.4.	Составы для укрепления живописного слоя	67
2.5.5.	Средства для укрепления деревянного основания икон	68
2.6.	Энкаустика и изделия из воска	70
2.6.1.	Составы и латексы для очистки восковых поверхностей	72
2.6.2.	Растворители и составы для склеивания фрагментов и восполнения утрат	73
2.6.3.	Составы для реставрации скульптуры из воска	73
2.6.4.	Подготовка воска для реставрационных целей	74
Глава 3.	ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В РЕСТАВРАЦИИ КАМНЯ	75
3.1.	Скульптура из камня в музеях и на открытом воздухе	76
3.1.1.	Составы для очистки поверхности каменной скульптуры	76
3.1.2.	Составы для укрепления ослабленной структуры камня	80
3.1.3.	Доделочные массы и мастики	81
3.1.4.	Материалы для реставрации изделий из гранита	82
3.1.5.	Материалы для реставрации и модификации гипса	84
3.2.	Каменные здания, сооружения, руины	86
3.2.1.	Средства борьбы с биоразрушителями	87
3.2.2.	Силикатизация почв в районе памятников архитектуры	88
3.2.3.	Средства для очистки поверхностей	90
3.2.4.	Составы для укрепления и гидрофобизации кладок	90
3.2.5.	Составы для укрепления и гидрофобизации руинированных кладок из карбонатных пород	93
3.2.6.	Составы для укрепления и гидрофобизации сооружений из землебита	96
3.2.7.	Защитно-декоративная отделка фасадов	97
Глава 4.	ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В РЕСТАВРАЦИИ БЕТОНА И ЖЕЛЕЗОБЕТОНА	101
4.1.	Особенности разрушения и реставрации зданий и сооружений из бетона и железобетона	102
4.2.	Средства для укрепления сооружений и склеивания фрагментов скульптур	102
4.3.	Средства для гидрофобизации и укрепления бетонных и железобетонных поверхностей	107
Глава 5.	ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В РЕСТАВРАЦИИ ДЕРЕВА	109
5.1.	Разрушение древесины и общие принципы ее реставрации	110
5.2.	Дерево в исторических зданиях и сооружениях	111
5.2.1.	Огне- и биозащита древесины	111
5.2.2.	Консервация и укрепление древесины	115
5.2.3.	Защитно-декоративные полимерные покрытия на древесине	118
5.2.4.	Тонирование новой древесины	119
5.3.	Археологическое дерево	119
5.3.1.	Средства для консервации „мокрой" древесины	120
5.3.2.	Средства для консервации „сухой" древесины	122
5.4.	Дерево в скульптуре, мебели и музейных экспонатах	125
5.4.1.	Средства для очистки поверхности	126
5.4.2.	Средства для защиты от биоразрушителей	126
5.4.3.	Составы для укрепления частично разрушенной древесины	127
5.4.4.	Составы для склеивания древесины	128
5.4.5.	Защитные покрытия для музейных экспонатов из дерева	129
5.4.6.	Составы для крашения древесины	129

Глава 6. ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОХРАНЕНИЯ И РЕСТАВРАЦИИ МЕТАЛЛОВ 131
6.1. Медь, бронза и другие медные сплавы 132
6.1.1. Химические средства для очистки меди и медных сплавов от продуктов коррозии 133
6.1.2. Средства для обезжиривания поверхности 134
6.1.3. Электрохимические и электролитические способы очистки меди и медных сплавов 135
6.1.4. Припои и флюсы для меди и медных сплавов 136
6.1.5. Полимерные материалы для склеивания 145
6.1.6. Патинирование меди и медных сплавов 145
6.1.7. Ингибиторы коррозии и консервирующие покрытия 153
6.2. Черные металлы 155
6.2.1. Удаление с поверхности черных металлов солей и продуктов коррозии 156
6.2.2. Удаление загрязнений органического происхождения 159
6.2.3. Фосфатирование поверхности и использование преобразователей ржавчины 161
6.2.4. Средства защиты поверхности черных металлов от коррозии 163
6.3. Олово и свинец 165
6.3.1. Очистка поверхности олова и свинца 166
6.3.2. Восстановление и преобразование продуктов коррозии свинца 166
6.3.3. Борьба с оловянной чумой, очистка и реставрация изделий из олова 168
6.3.4. Защитные покрытия на олове и свинце и ингибирование поверхности 172
6.4. Благородные металлы 173
6.4.1. Очистка поверхности золота и серебра 174
6.4.2. Пайка золота и серебра 178
6.4.3. Восстановление и изменение цвета изделий из золота 180
6.4.4. Чернение изделий из серебра и золота 181
6.4.5. Чернь и ее реставрация 184
6.4.6. Защита изделий из золота и серебра от потускнения 185
6.5. Золочение и серебрение 187
6.5.1. Традиционные материалы 187
6.5.2. Средства для очистки от загрязнений позолоченных и посеребренных изделий 190
6.5.3. Реставрация позолоты на дереве и металле 191
6.5.4. Электрохимические способы золочения и серебрения 191
6.5.5. Химическое серебрение 198
6.5.6. Имитация позолоты ингибированной бронзовой краской 201
6.5.7. Восстановление отдельных участков позолоты на бронзе 202

Глава 7. ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В РЕСТАВРАЦИИ ЭМАЛИ, СТЕКЛА, ФАРФОРА, ХУДОЖЕСТВЕННОЙ КЕРАМИКИ 203
7.1. Эмали 204
7.1.1. Причины разрушения эмали и защитные лаки 205
7.1.2. Средства для расчистки эмали и металла подложки 207
7.1.3. Составы для восполнения утрат эмалевого слоя 207
7.2. Стекло 209
7.2.1. Моющие и полирующие составы для стекла 209
7.2.2. Клеи для стекла 209
7.2.3. Защитные лаки для разрушающегося стекла 210
7.3. Фарфор и художественная керамика 212
7.3.1. Очистка от загрязнений 212

7.3.2.	Склеивание и укрепление изделиий из фарфора и керамики, восполнение утрат	213
7.3.3.	Дереставрация изделий из фарфора и керамики	215
Глава 8.	ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В РЕСТАВРАЦИИ ТКАНЕЙ	217
8.1.	Особенности разрушения и реставрации тканей	218
8.2.	Моющие средства в реставрации тканей	218
8.3.	Отбеливающие средства	222
8.4.	Средства для „сухой" (безводной) очистки тканей	225
8.5.	Средства для очистки металлического шитья и удаления оксидно-солевых загрязнений	230
8.6.	Составы для дублирования, аппретирования и укрепления тканей	230
8.7.	Клеи-расплавы в реставрации тканей	232
8.8.	Средства для защиты тканей от биоразрушителей	234
Глава 9.	ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В РЕСТАВРАЦИИ БУМАГИ И ДОКУМЕНТОВ НА БУМАЖНОЙ ОСНОВЕ	237
9.1.	Многообразие объектов и способов реставрации бумаги	238
9.2.	Моющие средства, отбеливатели и реактивы для удаления пятен с бумаги	240
9.3.	Средства и методы борьбы с микроорганизмами	243
9.4.	Стабилизация бумаги	244
9.5.	Доливочная масса для восполнения утрат бумажной основы, дублирование и ламинирование бумаги	245
9.6.	Укрепляющие составы для ветхих бумаг	247
Глава 10.	ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В РЕСТАВРАЦИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОСТИ, КОЖИ И ПОЛУДРАГОЦЕННЫХ КАМНЕЙ	251
10.1.	Изделия из кости	252
10.1.1.	Средства для очистки изделий из кости от поверхностных загрязнений	252
10.1.2.	Средства для отбеливания кости	256
10.1.3.	Осушающие вещества в реставрации кости	257
10.1.4.	Адгезивы для кости	257
10.1.5.	Тонирующие и защитные лаки для кости	259
10.2.	Изделия из кожи	261
10.2.1.	Средства для очистки кожи	261
10.2.2.	Антисептики для обработки кожи	262
10.2.3.	Средства для реставрационного дубления кожи	262
10.2.4.	Средства для мягчения и жирования кожи	263
10.2.5.	Клеи для реставрации изделий из кожи	266
10.3.	Полудрагоценные камни	267
10.3.1.	Янтарь и гагат	267
10.3.2.	Жемчуг и перламутр	269
10.3.3.	Кораллы	271
10.3.4.	Бирюза, лазурит, малахит	272
Приложения.	ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В РЕСТАВРАЦИИ	275
Приложение 1. Неорганические соединения		276
Приложение 2. Органические кислоты и соли		278
Приложение 3. Органические растворители		279
Приложение 4. Эфиры целлюлозы		281
Приложение 5. Синтетические полимеры		282
Приложение 6. Биоциды различных классов		284
Библиографический список		292
Предметный указатель		293

СПРАВОЧНОЕ ИЗДАНИЕ

НИКИТИН Михаил Капитонович
МЕЛЬНИКОВА Елена Петровна

ХИМИЯ В РЕСТАВРАЦИИ

Редактор *А. Е. Пинчук*
Оформление художника *Г. В. Шурыгиной*
Художественный редактор *Д. Д. Некрасова*
Техн. редактор *З. Е. Маркова*
Корректор *Л. С. Лазоренко*
Оператор *Л. М. Лебедева*

Издание подготовлено к печати с использованием
наборно-печатающей техники
в ордена „Знак Почета" издательстве „Химия"

ИБ № 2363

Подписано в печать 22.05.90. М-23148. Формат бумаги 60 × 90 $^{1}/_{16}$. Бумага офсетная № 1. Печать офсетная. Усл. печ. л. 19,0. Усл. кр.-отт. 38,51. Уч.-изд. л. 21,60. Тираж 15 000 экз. Зак. 916. Цена 1 р. 80 к.

Ордена „Знак Почета" издательство „Химия", Ленинградское отделение
191186, Ленинград, Д-186. Невский пр., 28.

Московская типография № 6
Государственного комитета СССР по печати.
109088, Москва, Ж-88. Южнопортовая ул., 24.